

SÉRIE A, n° 1268
N° D'ORDRE: 2137

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{lle} Palmyre AMAGAT

Préparateur à la Faculté des Sciences

1^{re} THÈSE. — TRANSFORMATIONS INTRAMOLÉCULAIRES.

DÉSHYDRATATIONS D'ALCOOLS PRIMAIRES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

soutenues le **4 JUIL 1930** devant la Commission d'examen

Président : M. PERRIN

Examineurs : { M. BLAISE
 { M^{me} RAMART-LUCAS

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUE & C^o, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1930

SÉRIE A, n° 1268

N° D'ORDRE: 2137

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Mlle Palmyre AMAGAT

Préparateur à la Faculté des Sciences

1^{re} THÈSE. — TRANSFORMATIONS INTRAMOLÉCULAIRES.

DÉSHYDRATATIONS D'ALCOOLS PRIMAIRES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

soutenues le

, devant la Commission d'examen

Président : M. PERRIN

Examineurs : { M. BLAISE
 { M^{me} RAMART-LUCAS

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUVE & C^e, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1930

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen Ch. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires . . . P. APPELL, M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires.
A. JOANNIS.
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
E. HÉROUARD.

ÉMILE PICARD Analyse supérieure et algèbre supérieure.
G. KOENIGS Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET Electrotechnique générale.
F. WALLERANT Minéralogie.
P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
Gabriel BERTRAND Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY Zoologie (Évolution des êtres organisés).
G. URBAIN Chimie générale.
Émile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCHIS Aviation.
Jean PERRIN Chimie physique.
Rémy PERRIER Zoologie (Enseignement P.C.N.).
H. ABRAHAM Physique.
M. MOLLIARD Physiologie végétale.
E. CARTAN Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE Physiologie générale.
E. VESSIOT Théorie des fonctions et théorie des transformations.

Professeurs

A. COTTON Physique générale.
J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY Physique.
Charles PÉREZ Zoologie.
Léon BERTRAND Géologie structurale et géologie appliquée.
R. LESPIEAU Théories chimiques.
E. RABAUD Biologie expérimentale.
P. PORTIER Physiologie comparée.
E. BLAISE Chimie organique.
P.-A. DANGEARD Botanique.
Paul MONTEL Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT Anatomie et Histologie comparées.
O. DUBOSCQ Biologie maritime.
G. JULIA Mathématiques générales.
A. MAILHE Etude des combustibles.
L. LUTAUD Géographie physique et géologie dynamique.
Eugène BLOCH Physique théorique et physique céleste.
Henri VILLAT Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB Géologie.
P. PASCAL Chimie minérale.
Léon BRILLOUIN Théories physiques.
V. AUGER Chimie appliquée.
E. ESCLANGON Astronomie.

E. PÉCHARD Chimie (Enst¹ P.C.N.).
M. GUICHARD Chimie minérale.
A. GUILLET Physique.
G. MAUGUIN Minéralogie.
L. BLARINGHEM Botanique.
A. MICHEL-LÉVY Pétrographie.
A. DEREIMS Géologie.
A. DENJOY Calcul diff^{er} et intég^{ral}.
H. BÉNARD Physique (P.C.N.).
E. DARMOIS Physique.
C. BRUHAT Physique.
H. MOUTON Chimie physique.
L. JOLEAUD Paléontologie.

M. JAVILLIER Chimie biologique.
A. DUFOUR Physique (P.C.N.).
F. PICARD Zoologie (Évolution des êtres organisés).
ROBERT-LÉVY Zoologie.
L. DUNOYER Optique appliquée.
A. GUILLIERMOND Botanique (P.C.N.).
A. DEBIERNE Radioactivité.
M. FRÉCHET Calcul des Probabilités et Physiques mathématiques.
M^{me} RAMART-LUCAS Chimie organique.

Secrétaire A. PACAUD.



A MON CHER MAITRE

MADAME RAMART-LUCAS

Professeur à la Sorbonne.

*Hommage de ma respectueuse et
profonde gratitude.*

A MES PARENTS

A MA SOEUR

En témoignage d'affection.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

TRANSFORMATIONS INTRAMOLÉCULAIRES.

DÉSHYDRATATIONS D'ALCOOLS PRIMAIRES

INTRODUCTION

La structure de certains corps, sous l'influence de la lumière, de la chaleur ou de certains réactifs, se modifie, par migration à l'intérieur de la molécule, de certains de leurs éléments ou de radicaux. Cette transformation monomoléculaire est un exemple de transposition intramoléculaire ; il y a les transpositions intramoléculaires accompagnées du départ d'une molécule d'eau, d'une molécule d'hydracide ou de certains éléments.

De nombreuses hypothèses ont été proposées pour expliquer le mécanisme de ces transpositions.

Erlenmeyer (1), Montagne (2) pensent que la structure du corps subit une phase intermédiaire instable (chaîne triméthylénique, oxyde éthylénique).

Nef (3), puis Tiffeneau (4) admettent aussi une structure intermédiaire à valences libres, qui n'est pas un produit isolable mais la représentation schématique de l'état de la molécule au moment de sa déshydratation.

Lieben admet un échange préalable des radicaux. Mme Ramart (5) suppose, d'après la conception de la semi-valence de M. Perrin (6), la migration d'électrons sur des atomes voisins de telle sorte que la valence soit saturée au point de vue électro-nique.

-
1. Erlenmeyer D., *Ch. Ges.*, t. 13, p. 309, 1870.
 2. Montagne, *Chemisch. Wechsblad*, 1920, p. 541.
 3. Nef, *An. de Liebig*, 335, p. 191, 1904.
 4. Tiffeneau, *C. R.*, 1906, t. 145, p. 606.
 5. Mme Ramart, *C. R.*, 1927, p. 562 et 718.
 6. Jean Perrin, *C. R.*, 1927, t. 185, p. 557.

Toutes ces hypothèses très séduisantes ne permettent pas de concevoir, *a priori*, la formation de tel ou tel isomère. L'étude des spectres d'absorption ouvre une voie plus large et permet dans certains cas de prévoir le sens de la transposition.

Hartley, en 1879, fit le premier travail important sur les relations entre l'absorption des radiations et la structure chimique des corps ; mais cette étude était purement qualitative.

V. Henri, en 1919, a montré que l'absorption sélective est liée dans la molécule organique à la présence de certains groupements atomiques (chromophores).

Puis Mme Ramart a montré que la position des bandes d'absorption des corps dans l'ultra-violet peut permettre, en ce qui concerne les transpositions, de prévoir la formation de tel ou tel isomère en se plaçant dans des conditions thermodynamiques données (1).

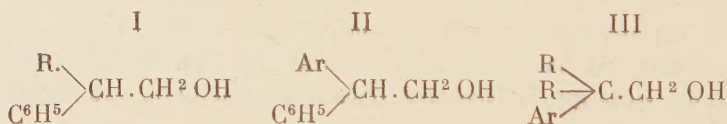
Ainsi les transpositions intramoléculaires s'imposent de plus en plus à notre esprit, comme dérivant du passage des molécules à plusieurs états différents instables, caractérisés chacun par un niveau d'énergie qui dépend des conditions expérimentales.

Dans ce travail, nous nous sommes préoccupée :

1° De la migration des radicaux de certains alcools primaires au cours de leur déshydratation ;

2° De la migration des doubles liaisons sous l'influence de la chaleur en présence d'agglomérés de terres d'infusoires.

1° En ce qui concerne la migration des radicaux, l'étude que nous allons exposer est relative aux alcools répondant aux formules I, II et III.

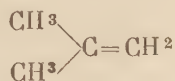


Les alcools I ont été jusqu'ici peu étudiés.

L'alcool isobutylique semble être à notre connaissance, le seul alcool α disubstitué, dont on ait étudié les produits de

1. Mme Ramart, C. R., t. 186, p. 1301, 1928.

déshydratation ; il donne un mélange de deux carbures, l'un que nous appelons le carbure normal :

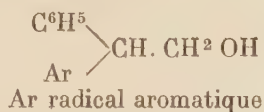
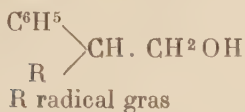


et un carbure isomère :



résultant de la migration d'un groupe CH^3 .

Nous avons préparé et déshydraté un certain nombre d'alcools possédant le groupement $\text{CH} \cdot \text{CH}^2\text{OH}$ et ayant en α vis-à-vis de la fonction alcool un ou deux radicaux arylés.



La présence d'au moins un radical arylé donne au phénomène de transposition une autre allure ; tandis que l'isobutylcarbinol donne par déshydratation deux parties de carbure normal, pour une partie de carbure de transposition, dans un alcool tel que l' α éthylphényléthanol, c'est le carbure de transposition qui se forme en quantité prépondérante et dans un alcool tel que l' α diphényléthanol la quantité de carbure normal, s'il s'en fait, est si faible que nous n'avons pas pu le caractériser.

Les mêmes faits peuvent être observés si on enlève au moyen de l'amidure de sodium une molécule de HBr aux éthers bromhydriques de ces mêmes alcools.

La forme symétrique apparaît donc comme étant la plus stable ; en effet en soumettant à une température convenable le diphényléthylènedissymétrique, il se transforme en son isomère, le carbure symétrique :



Pour les alcools répondant à la constitution II, un départ de

H²O ou de HBr provoque nécessairement un phénomène de transposition intramoléculaire et le problème suivant se pose : établir la constitution des carbures qui en dérivent.

Nous avons fait la synthèse d'un certain nombre de diarylalcyléthanol et nous les avons déshydratés au moyen de l'anhydride phosphorique. Par deux d'entre eux, nous avons pu élucider le sens de la transposition. Dans l'un et l'autre cas, c'est le radical phényle qui a subi la migration.

II. En ce qui concerne la migration des doubles liaisons, l'étude que nous abordons est relative à la déshydratation du β phénylpropanol, du γ phénylbutanol et à l'isomérisation de quelques carbures allyliques en carbure isoallyliques.

Dans cette partie de notre travail, nous nous sommes inspirée des règles établies par Mme Ramart (1) concernant l'étude des spectres d'absorption dans l'ultraviolet de substances susceptibles de subir une transformation intramoléculaire. D'après ces règles, ni deux carbures (a) et (b) tels que C⁶H⁵CH²CH = CH² (a) et C⁶H⁵CH = CH-CH³ (b) admettent une même forme intermédiaire peu stable, une élévation de température doit suffire à transformer les carbures (a) en carbures (b) (le plus stable à basse température) et toute réaction donnant les carbures (a) doit permettre d'obtenir également les carbures (b) si l'on fait varier les conditions expérimentales.

Nous avons vérifié expérimentalement qu'il en est bien ainsi pour le β phénylpropanol, le γ phénylbutanol, l'anisylpropanol, le pipéronylpropanol.

La migration des doubles liaisons est un fait connu depuis longtemps. Ciamician et Silber (2) ont montré que l'on pouvait obtenir la transposition des allylbenzènes en dérivés propényles sous l'influence de la potasse alcoolique. Gillet (3) a montré que les vapeurs du butanol. 1 dirigées sur du phosphate de chrome ou de l'alumine donnent du butène. 1, et que si l'on fait passer le butène. 1 sur du sulfate d'alumine à 270°-280°, on obtient le butène. 2.

Nous avons fait passer sur des agglomérés de terre d'infu-

1. Mme Ramart, *C. R.*, t. 186, p. 1301, 1928.

2. Ciamician et Silber, *Ber D. G. G.*, 23, 1159-1164, 1890.

3. Gillet, *Bull. Soc. Ch. Belge*, t. 29, p. 192-199, 1920.

soires successivement à 230°-250° et à 450°-500° les vapeurs d'alcool du phénylpropanol et du phénylbutanol et nous avons constaté qu'à haute température, on obtient presque exclusivement le carbure ayant la double liaison le plus près du groupe phényle. La forme la plus stable d'après la position des courbes d'absorption, étant celle qui possède deux liaisons éthyléniques conjuguées.

Notre exposé comprend trois parties :

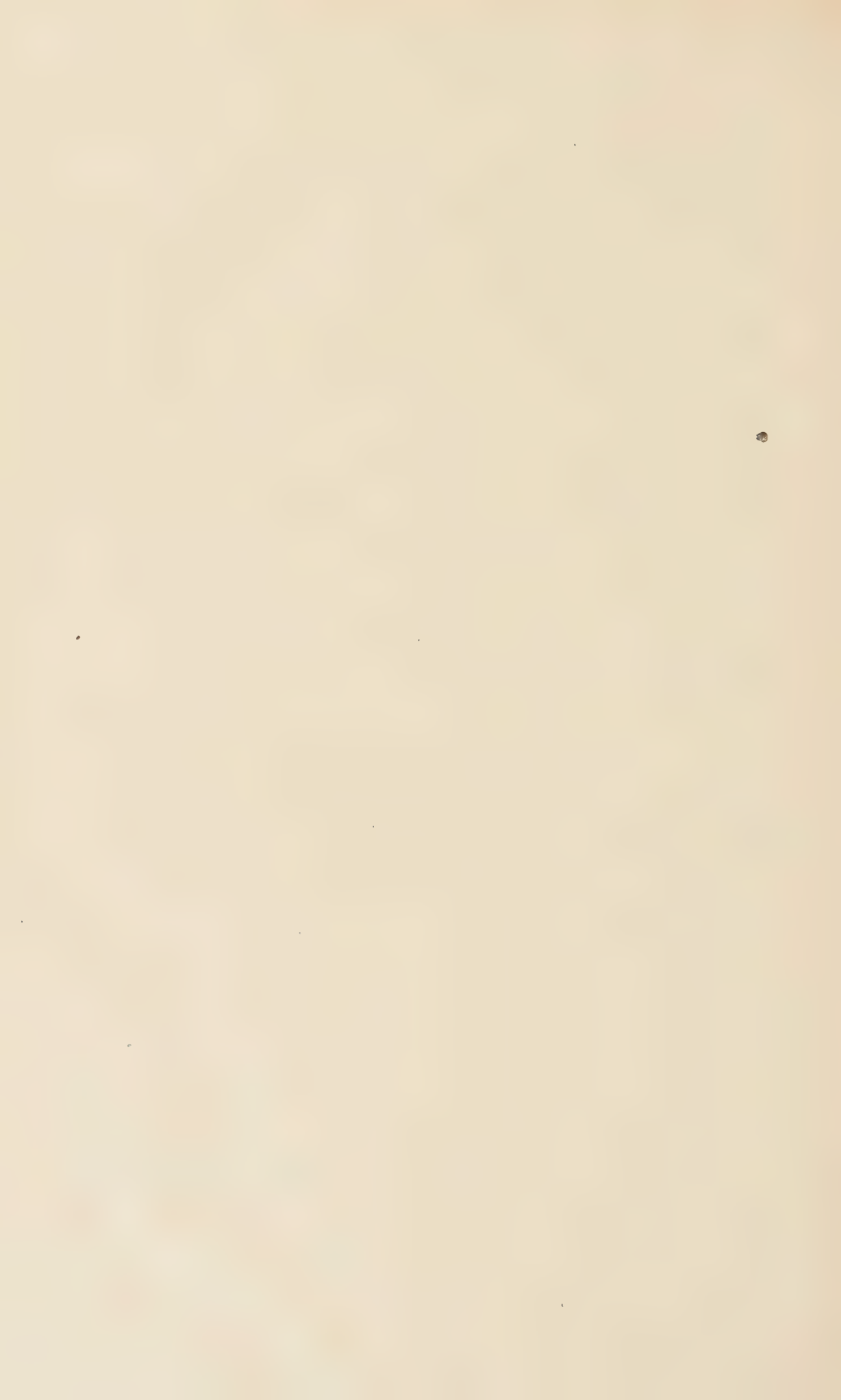
Dans la première partie, nous décrivons la préparation des amides et des éthers-sels qui nous ont servi de matières premières.

Dans la deuxième partie, nous exposons la préparation des alcools, par réduction des amides et des éthers-sels précédemment obtenus ; et celle des éthers bromhydriques correspondant aux α , α phénylalcyléthanols et à quelques diacylphényléthanols.

Dans la troisième partie, nous étudions les produits de déshydratation des alcools et ceux qui dérivent de l'action de l'amidure de sodium sur quelques éthers bromhydriques et enfin, l'isomérisation de quelques carbures allyliques.

Ces recherches ont été exécutées au Laboratoire de Chimie organique de la Sorbonne sous la direction de mon maître, Mme Ramart-Lucas, Professeur.

Grâce à ses conseils éclairés et à son appui très bienveillant nous avons pu effectuer ce travail. Nous tenons à lui exprimer notre reconnaissance émue et à l'assurer de notre profond et très respectueux attachement.



PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION D'AMIDES, D'ÉTHERS β ARYLPROPANOÏQUES DIARYLACÉTIQUES ET ALCOYLDIARYLACÉTIQUES.

CHAPITRE PREMIER

Préparation des amides $\begin{matrix} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{R} \end{matrix} \text{CH} - \text{CONH}^2$

Ces amides ont été préparées par hydrolyse des nitriles correspondants. Le cyanure de benzyle est alcoylé au moyen de l'amidure de sodium et des halogénures d'alcoyles suivant la réaction devenue classique.

Les nitriles ainsi obtenus sont transformés en amides soit au moyen de l'acide sulfurique à 85 % d'après la technique de Bouveault (1), soit par l'action d'une solution concentrée de potasse alcoolique d'après la méthode de Bodroux et Taboury (2).

Dans les deux cas, les rendements en amides sont bons ; ils sont compris entre 70 et 90 % de la théorie.

Nous avons ainsi préparé les amides $\begin{matrix} \text{R} \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{matrix} \text{CH} - \text{CONH}^2$

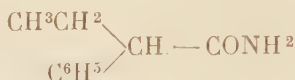
dans lesquelles $\text{R} = \text{CH}^3, \text{C}^2\text{H}^5, (\text{CH}^3)^2\text{CH},$
 $(\text{CH}^3)^2\text{CH}.\text{CH}^2, \text{CH}^2.\text{CH} = \text{CH}^2, \text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2.$

1. Bouveault, *B. Soc. Chim.*, 9, p. 370, 1893.

2. Bodroux et Taboury, *B. Soc. Chim.*, 7, p. 670 (1891).

Nous ne décrirons que les composés qui n'ont pas encore été signalés et nous donnerons seulement pour le premier terme les détails de leur préparation, la technique employée étant la même pour chacune des amides.

Phényl. 2. butanamide 1 (éthylphénylacétamide)



L'hydrolyse de l'éthylphénylacétonitrile a été effectuée de la façon suivante :

1^o Au moyen de la potasse alcoolique.

90 gr. de nitrile, 60 gr. de potasse caustique et 50 gr. d'alcool à 95° sont introduits dans un ballon surmonté d'un réfrigérant Vigreux. On chauffe le tout à l'ébullition jusqu'à ce que le mélange soit devenu homogène (environ 6 heures), après avoir chassé l'alcool on étend avec de l'eau. Le liquide est alors épuisé à l'éther.

On décante. La solution étherée est séchée sur du sulfate de sodium anhydre puis filtrée. Après avoir évaporé l'éther, on distille le résidu sous pression réduite.

L'amide bout à 185-186° sous 15 mm.

Le rendement en amide est de 70 % de la théorie.

La solution alcaline aqueuse, acidifiée par l'acide chlorhydrique, laisse déposer une huile que l'on extrait avec de l'éther.

La liqueur étherée contient l'acide phényl. 2. butanoïque ou acide éthylphénylacétique distillant à 155°-160° sous 13 mm. et fondant à 42°. Cet acide avait déjà été préparé par Neure (1).

2^o Hydrolyse au moyen de l'acide sulfurique.

On introduit dans un ballon 20 gr. de nitrile et 200 gr. d'acide sulfurique à 85 %. Le mélange se répartit en deux couches. On le chauffe à 100° jusqu'à ce qu'il devienne homogène (environ 6 heures). On verse le tout dans de l'eau. On épuise la solution avec de l'éther ; on décante. La solution étherée est agitée avec de la soude diluée, puis décantée, séchée sur du sulfate de sodium anhydre et enfin filtrée. La

1. Neure, *Lieb. Ann.*, 250-254.

plus grande partie de l'éther est évaporée et le résidu cristallise spontanément. Le rendement en amide est de 90 % de la théorie.

La solution alcaline acidifiée par HCl fournit 3 à 4 % d'acide phényl.2.butanoïque.

L'éthylphénylacétamide est purifiée par cristallisation dans un mélange éther-ligroïne. On obtient ainsi de fines aiguilles blanches brillantes fondant à 83°. Par dissolution dans l'alcool et évaporation lente du solvant on obtient de gros cristaux transparents.

Elle est très soluble dans l'éther, l'alcool éthylique, un peu moins soluble dans la ligroïne.

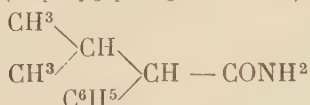
Analyses :

	I	II		Trouvé	
Subs...	0,1351	0,1421	Calculé pour C ¹⁰ H ¹³ ON	I	II
CO ² ...	0,3650	0,3842	C% = 73,61	73,7	73,7
H ² O...	0,0985	0,1015	H% = 7,97	8,1	8,6

Dosage de N (Dumas).

Substance : 0,1725 ; *p* = H — *f* = 729 mm. 8 ; *V*, (*tp*) = 13°8 ; *t* = 16° ; d'où : N% = 9,0 ; calculé pour C¹⁰H¹³ON : N% = 8,5.

Phényl. 2. méthyl. 3. butanamide 1
(isopropylphénylacétamide).



L'hydrolyse de l'isopropylphénylacétonitrile a été effectuée par les deux méthodes soit au moyen d'une solution concentrée de potasse alcoolique, soit au moyen de l'acide sulfurique à 85 %.

Dans le second cas en hydratant l'isopropylphénylacétonitrile par l'acide sulfurique on obtient presque exclusivement l'amide correspondante.

Mais de toute façon l'amide est obtenue avec un bon rendement.

Cette amide se présente sous la forme de petits cristaux feu-trés fondant à 110°. Elle bout à 180-182° sous 14 mm.

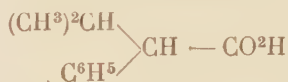
Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, l'alcool,

peu soluble dans la ligroïne. Elle cristallise dans un mélange d'éther et de ligroïne.

Analyses :

	I	II	Calculé pour $C^{11}H^{15}ON$	Trouvé	
Subst. ..	0,1764	0,1635		I	II
CO ²	0,4830	0,4477	C % = 74,58	74,7	74,58
H ² O	0,1375	0,1221	H % = 8,47	8,6	8,37

Acide phényl.2.méthyl.3.butanoïque 1
ou isopropylphénylacétique.



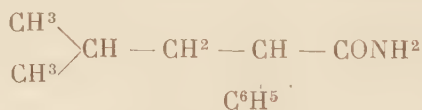
On l'obtient en hydrolysant le nitrile correspondant par une solution concentrée de potasse alcoolique. Il cristallise dans l'alcool en donnant de gros cristaux blancs transparents fondant à 63°.

Il est soluble dans l'alcool à froid, très soluble dans l'éther, peu soluble dans la ligroïne.

Analyse :

	I	Calculé pour $C^{11}H^{14}O^2$	Trouvé
Substance.....	0,1712		
CO ²	0,4695	C % = 74,72	74,7
H ² O	0,1232	H % = 7,8	8,0

Phényl.2.méthyl.4.pentanamide ou isobutylphénylacétamide.



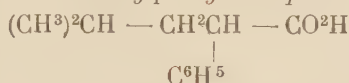
L'hydratation de l'isobutylecyanure de benzyle au moyen d'une solution concentrée de potasse alcoolique permet d'obtenir l'amide et l'acide correspondants. L'amide bout à 195°-196° sous 15 mm.

Elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther et l'alcool. Elle cristallise dans un mélange éther-ligroïne en fines aiguilles fondant à 80°-82°.

Analyses :

Substances ...	0,1760	Calculé pour $C^{12}H^{17}ON$	Trouvé
CO^2	0,4820	C % = 75,39	75,2
H^2O	0,1370	H % = 8,9	9,2
Dosage de N (Dumas) : poids de substance 0,3180.			
vol. d'azote 22 cm ³ 2.			
pression : 758,1 à t = 22°.			
N % calculé	7,32	Trouvé N % =	7,7

Acide phényl.2.méthyl.4.pentanoïque.1.
ou *isobutylphényl-acétique.*



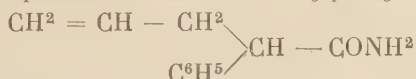
Cet acide distille à 178°-180° sous 30 mm.

Il cristallise dans l'alcool en petits cristaux blancs fondant à 76°.

Analyse :

Substance.....	0,1400	Trouvé	Calculé pour $C^{12}H^{16}O^2$
CO^2	0,3850	C % = 75,0	75,0
H^2O	0,1050	H % = 8,33	8,33

Phényl.2.pentène.4.amide.1.ou allylphénylacétamide.



L'alcoylation du cyanure de benzyle par le bromure d'allyle donne en grande partie du diallylphénylacétonitrile et cela bien que l'on n'ait mis en œuvre que les quantités théoriques d'amidure de sodium, de cyanure de benzyle et de bromure d'allyle.

L'allylphénylacétonitrile se forme avec un rendement atteignant à peine 30 % de la théorie. Il est très délicat de l'obtenir pur par distillation fractionnée.

L'hydrolyse du nitrile donne l'allylphénylacétamide.

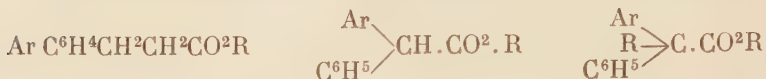
L'amide obtenue par hydrolyse du nitrile est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther, l'alcool, peu soluble dans l'éther de pétrole. Elle cristallise dans un mélange éther-ligroïne en donnant de fines aiguilles blanches feutrées fondant à 60°.

Analyse :

Substance.....	0,1472	Calculé pour $C^{11}H^{13}ON$	Trouvé
CO^2	0,4064	C % = 75,43	75,3
H^2O	0,1006	H % = 7,43	7,6

CHAPITRE II

Préparation des éthers γ arylpropanoïques, diarylacétiques et alcoyldiarylacétiques.



Les éthers β arylpropanoïques ont été obtenus en hydrogénant les arylcinnamates d'éthyle par l'hydrogène gazeux en présence d'oxyde de platine d'après la méthode d'Adams (1).

Le catalyseur est préparé par fusion oxydante du chlorure de platine commercial avec de l'azotate de sodium. Le corps à hydrogéner est mis en solution dans de l'alcool absolu contenant une faible quantité d'oxyde de platine (0,2 gr. pour 5 gr. de produit). On agite mécaniquement dans un appareil clos comportant un gazomètre gradué à hydrogène. L'opération est finie quand l'absorption cesse. Le gazomètre indique un volume d'hydrogène absorbé un peu supérieur au volume théorique, par suite de la réduction, d'abord de l'oxyde de platine en platine finement divisé, et de l'absorption de l'hydrogène par ce dernier (2).

Nous avons préparé les aryleinnamates d'éthyle en condensant les aldéhydes correspondantes avec l'acétate d'éthyle pur en présence de sodium finement granulé d'après la réaction de Claisen (3) décrite longuement par Reychler (4).

Pour réaliser la synthèse des diaryléthanol et des alcoyldiaryléthanol, nous avons réduit, par le sodium et l'alcool absolu,

1. Adams, *Organic Syntheses*, vol. 8, p. 35.

2. Nous tenons à remercier M. Décombe, assistant à la Faculté, d'avoir bien voulu mettre son appareil à notre disposition.

3. Claisen et Crismer, A 218, p. 135 (1893).

4. Reychler, *Bull. Soc. Ch.* (3), 17 (1897), p. 515.

les éthers benzyliques des acides diarylacétiques et alcoyldiarylacétiques plus faciles à obtenir que les amides correspondantes.

Les acides diarylacétiques ont été préparés suivant la méthode de M. Pointet (1).

Les éthers benzyliques sont obtenus en traitant le sel de sodium des acides diarylacétiques par le chlorure de benzyle, au sein de l'alcool benzylique, à une température de 120° pendant quelques heures.

Les éthers benzyliques des acides alcoyldiphénylacétiques dont nous nous sommes servi comme matière première ont été déjà préparés par Mme Ramart (2).

Nous avons obtenu les éthers alcoyl-p-tolyldiphénylacétiques et alcoylanisylphénylacétiques en appliquant la méthode indiquée par Mme Ramart et en suivant la même technique, c'est-à-dire en sodant les éthers diphénylacétiques par l'amidure de sodium à basse température, au sein de l'éther anhydre puis en condensant le dérivé sodé avec un halogénure d'acoyle en milieu benzénique ou toluénique.

Nous devons signaler que si l'alcoylation des diphénylacétates de benzyle se fait avec d'excellents rendements, l'alcoylation du p. tolylphénylacétate de benzyle se fait plus difficilement et le rendement devient très faible si l'on veut alcoyler l'anisylphénylcétate de benzyle.

Nous ne décrivons que les composés qui ne paraissent pas avoir été signalés dans la littérature.

p. anisylpropanoate d'éthyle : $\text{CH}^3\text{O C}^6\text{H}^4\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CO}^2.\text{C}^2\text{H}^5$

On obtient le p. anisylpropanoate d'éthyle en hydrogénant l'anisylcinnamate d'éthyle soit par l'hydrogène gazeux en présence d'oxyde de platine, d'après la méthode d'Adams, soit par l'hydrogène sous pression en présence de nickel réduit (méthode Brochet (3)). A partir de 5 gr. de p. anisylcinnamate d'éthyle, nous avons obtenu 4 gr. d'éther saturé par la méthode de

1. Pointet, Thèse Faculté des Sciences de Paris, 1910, p. 9.

2. Mme Ramart, *C. r.*, t. CLXXVIII, p. 396 et *Bull. Soc. Ch.* (4). t. XXXV, p. 196, 1924.

3. Nous remercions bien vivement M. Delange des Etablissements de Laire d'avoir bien voulu nous faire hydrogéner notre produit.

l'oxyde de platine ; puis par le nickel réduit, à partir de 85 gr. d'éther non saturé nous avons obtenu 65 gr. d'éther saturé.

L'anisylcinnamate d'éthyle étant mis en solution dans l'alcool, à la fin de l'opération, on laisse déposer le catalyseur ; on décante, on chasse l'alcool et le résidu est distillé.

Le p. anisylpropanoate d'éthyle bout à 152°-153° sous 12 mm ; c'est un liquide limpide, incolore, d'odeur assez agréable.

Analyse :

Substance.....	0,1765	Calculé pour C ¹² H ¹⁶ O ³	Trouvé
CO ²	0,4475	C % 69,23	69,1
H ² O.....	0,1222	H % 7,69	7,7

Un essai d'hydrogénation par le noir de platine en milieu alcoolique a été négatif. Nous avons retrouvé intégralement l'éther mis en œuvre. Nous avons aussi essayé d'obtenir cet éther par d'autres voies.

1) En préparant l'anisylpropanoïque d'après Knowenagel (1), condensation de l'aldéhyde anisique avec l'acide malonique en solution alcoolique ammoniacale ; puis hydrogénation de l'acide non saturé par l'amalgame de sodium à 4 %, le rendement en anisylpropanoïque est faible : 10 % environ.

Le résultat est encore moins appréciable si l'on essaie d'hydrogéner par le zinc et l'acide acétique, le zinc et l'acide chlorhydrique.

Si l'on réduit par l'amalgame d'aluminium l'anisylpropanoate d'éthyle, le rendement ne dépasse pas 50 % environ et la méthode est moins agréable que la méthode catalytique.

Pipéronylpropanoate d'éthyle :



Le pipéronylacrylate d'éthyle est obtenu de la même façon que l'anisylcinnamate d'éthyle (condensation du pipéronal avec l'acétate d'éthyle en présence de sodium finement granulé). L'opération étant fortement exothermique, le ballon est plongé dans l'eau glacée.

1. Knowenagel, *Berichte D. G. G.* (1898), 31, p. 2596.

Les mêmes essais d'hydrogénation de l'anisylcinnamate d'éthyle ont été tentés pour le pipéronylacrylate d'éthyle.

L'hydrogénation par l'hydrogène gazeux en présence d'oxyde de platine nous a donné de bons résultats, ainsi que l'hydrogénation en présence de nickel réduit avec l'hydrogène sous pression.

Le pipéronylpropanoate d'éthyle est un liquide limpide, incolore, bouillant à 180° sous 15 mm. Il a une odeur agréable.

Analyse :

Substance.....	0,1650	Calculé pour C ¹² H ¹⁴ O ³	Trouvé
CO ² „.....	0,4235	C % 69,9	70,0
H ² O.....	0,0997	H % 6,84	6,9

p.tolylphénylacétate de benzyle.



On obtient le p. tolylphénylacétate de benzyle en faisant agir le chlorure de benzyle fraîchement distillé sur le p.tolylphénylacétate de sodium sec au sein de l'alcool benzylique.

On introduit dans un ballon surmonté d'un réfrigérant Vigreux, 1 molécule de p. tolylphénylacétate de sodium, 1 molécule 1/4 de chlorure de benzyle additionné de son poids d'alcool benzylique. Le mélange est chauffé pendant 4 heures environ à 120° au bain de sable. Après refroidissement, on reprend par l'eau.

La solution aqueuse est épuisée plusieurs fois à l'eau et décantée. La solution étherée est séchée sur du sulfate de sodium anhydre. L'éther est chassé. Le résidu est distillé sous pression réduite.

Le p. tolylphénylacétate de benzyle bout à 252° sous 12 mm., c'est un liquide huileux peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther.

Analyse :

	I	II		Trouvé	
Subst. .	0,1683	0,1775	Calculé pour C ²² H ²⁰ O ²	I	II
CO ² ..	0,5172	0,5415	C % = 83,54	83,81	83,20
H ² O....	0,1006	0,1065	H % = 6,32	6,21	6,54

P. Amagat

■

p-anisylphénylacétate de benzyle.

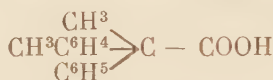


L'anisylphénylacétate de benzyle a été préparé comme le *p*-tolylphénylacétate de benzyle. Il bout à 275°-280° sous 20 mm. Il est soluble dans l'éther, l'alcool. Il cristallise dans l'alcool en donnant des cristaux qui fondent à 68°-69°.

Analyse :

	I		Trouvé
Substance.....	0,4665	Calculé pour C ²² H ²⁰ O ³	I
CO ²	0,4885	C % = 79,51	79,5
H ² O.....	0,0925	H % = 6,02	6,15

Acide phényl.1.ptolyl.1.propanoïque.



Nous avons d'abord préparé le méthyl *p*-tolylphénylacétate de benzyle en faisant agir l'iodure de méthyle sur le *p*-tolylphénylacétate de benzyle préalablement sodé par l'amidure de sodium dans l'éther anhydre. Mais la température d'ébullition du méthyl *p*-tolylphénylacétate de benzyle est trop voisine de celle de l'éther *p*-tolylphénylacétique pour qu'il soit possible de séparer les deux éthers par distillation fractionnée et d'autre part comme nous n'avons pas réussi à provoquer la cristallisation de l'un d'eux, nous avons séparé les deux acides correspondants par saponification du mélange des éthers. On sait que l'introduction de radicaux en α dans la molécule des éthers sels a pour effet de diminuer la vitesse de saponification de ces éthers.

Nous avons traité le mélange de *p*-tolylphénylacétate de benzyle et de méthyl *p*-tolylphénylacétate de benzyle par de la potasse alcoolique à 15 % en large excès. Le mélange des éthers est introduit dans un ballon surmonté d'un long tube servant de réfrigérant. On ajoute de la potasse alcoolique. On maintient la température du ballon à 100° pendant 2 heures. A

ce moment on laisse refroidir ; on verse le contenu du ballon dans de l'eau. La solution aqueuse est épuisée à l'éther.

La solution alcaline est additionnée d'acide chlorhydrique au 1/5, si le mélange contient de l'acide p. tolylphénylacétique celui-ci précipite. La solution étherée contient le méthyl p. tolylphénylacétate de benzyle.

On filtre et on évapore l'éther.

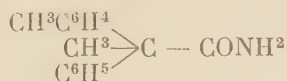
Le produit restant est additionné de soude alcoolique et chauffé à nouveau au bain-marie pendant 3 heures. On chasse l'alcool et on étend d'eau le contenu du ballon. Par acidification de la solution alcaline, l'acide p. tolylphényl 2.2 propa-
noïque ou acide méthyl p. tolylphénylacétique précipite.

Cet acide est très soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool à froid, cristallise dans ce dernier solvant en donnant des cristaux fondant à 128°-129°.

Analyse :

Substances	0,1340	Calculé pour $C^{16}H^{16}O^2$	Trouvé
CO ²	0,3960	C % = 80,0	80,5
H ² O	0,0760	H % = 6,66	6,3

p. tolyl-1-phényl-1-propionamide.



Par l'action du chlorure de thionyle sur l'acide précédent on obtient facilement le chlorure d'acide et ce chlorure traité par l'ammoniaque donne l'amide.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et d'un entonnoir à robinet on traite l'acide p. tolylméthylphénylacétique par un léger excès de chlorure de thionyle. L'attaque est instantanée, un dégagement gazeux se produit. On termine la réaction en chauffant légèrement au bain-marie. Quand le dégagement gazeux cesse, on chasse à la trompe l'excès de SOCl².

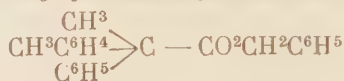
Ensuite on verse peu à peu le chlorure acide ainsi obtenu dans de l'ammoniaque en solution concentrée. La réaction est très vive, il faut refroidir le ballon. L'amide ne cristallise pas dans l'eau. On épuise la solution à l'éther. La solution étherée est

décantée, lavée à l'eau puis séchée sur SO^4Na^2 , filtrée, on évapore la plus grande partie de l'éther. L'amide qui est très soluble dans l'éther se dépose en cristaux fondant à $85^\circ\text{--}86^\circ$.

Analyses :

			Trouvé		Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{17}\text{ON}$
	I	II	I	II	
Subst. . .	0,1305	0,1411			
CO^2 . .	0,3896	0,4185	C % = 80,3	80,8	80,33
H^2O . . .	0,0807	0,0900	H % = 7,15	6,87	7,08
Dosage de N (Kjeldahl)			N % = 5,6		5,85

*p.tolyl.2.phényl.2.propanoate de benzyle
ou méthyl p.tolylphénylacétate de benzyle.*



Cet éther résulte de l'action de l'iodure de méthyle sur le p. tolylphénylacétate de benzyle préalablement sodé par l'amidure de sodium dans l'éther anhydre. Il faut répéter 2 fois l'alcoylation pour que celle-ci soit complète. Le ballon contenant NH^2Na finement pulvérisée et le diphenylacétate de benzyle en quantités équimoléculaires dans l'éther anhydre est maintenu à une température comprise entre 25° et 30° .

Lorsque l'on n'observe plus sensiblement de dégagement d'hydrogène on introduit en une fois l'iodure de méthyle.

Après refroidissement le contenu du ballon est versé dans de l'eau ; la solution étherée est décantée, lavée plusieurs fois à l'eau, séchée. Après évaporation du solvant le résidu est rectifié par distillation sous pression réduite.

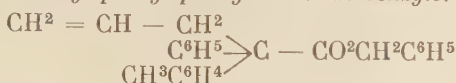
Le p. tolylphénylpropanoate de benzyle bout à 252° sous 12 mm. C'est un liquide huileux très visqueux, un peu coloré en jaune.

Il donne par saponification au moyen d'une solution de potasse alcoolique l'acide p.tolylphénylpropanoïque fondant à $128^\circ\text{--}129^\circ$.

Analyse :

	I		
Substance	0,1681	Calculé pour $\text{C}^{23}\text{H}^{22}\text{O}^2$	Trouvé
CO^2	0,5170	C % = 83,63	83,92
H^2O	0,1025	H % = 6,66	6,77

*p.tolyl phényl 2,2, pentène oate de benzyle
ou allyl-p-tolyl-phénylacétate de benzyle.*



Il provient de la condensation du bromure d'allyle sur le p. tolylphénylacétate de benzyle sodé par NH^2Na au sein de l'éther. Le rendement est de 65 % environ de la théorie. Le reste est constitué par du p.tolylphénylacétate de benzyle n'ayant pas réagi et par un peu de résine.

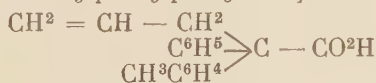
Il bout à 252° sous 10 mm.

C'est un liquide huileux, peu coloré, très visqueux.

Analyses :

	I	II	Calculé pour $\text{C}^{25}\text{H}^{24}\text{O}^2$	Trouvé	
Subst. .	0,1643	0,1689		I	II
CO^2	0,5125	0,5245	C % = 84,2	85,0	84,6
H^2O	0,1048	0,1057	H % = 6,76	7,0	6,15

*p.tolyl.2.phényl.2.pentène oïque ou acide
allylp.tolylphénylacétique.*



L'acide allyl.p.tolylphénylacétique est obtenu en saponifiant l'éther benzylique par une solution de potasse alcoolique à 15 % en grand excès et en chauffant au bain-marie.

Il cristallise dans un mélange éther-ligroïne.

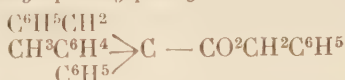
Les cristaux fondent à 91°.

Il est très soluble dans la plupart des solvants organiques.

Analyses :

	I	II	Calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{18}\text{O}^2$	Trouvé	
Subst. .	0,1398	0,1812		I	II
CO^2	0,4149	0,5346	C % = 81,2	80,92	80,46
H^2O	0,0900	0,1123	H % = 6,76	7,1	6,88

*Diphényl 2.3 p. totyl. 2. propanoate de benzyle
ou benzyl p. totylphénylacétate de benzyle.*



Cet éther est obtenu en traitant le p.tolyphénylacétate de benzyle sodé par l'amidure de sodium au sein de l'éther anhydre, par le chlorure de benzyle.

Lorsque le dérivé sodé du p.tolyphénylacétate de benzyle semble être formé, on chauffe encore une demi-heure après avoir introduit le chlorure de benzyle fraîchement distillé puis on ajoute du benzène anhydre (150 cm³ pour 100 gr. d'éther benzylique environ). On chasse peu à peu l'éther et l'on continue de chauffer à l'ébullition pendant 4 heures.

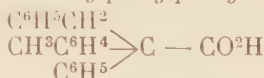
Le benzyl.p. totylphénylacétate de benzyle bout à 255° sous 5 mm.

C'est une huile très visqueuse soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool et qui cristallise dans ce dernier solvant en petits cristaux fondant à 83°-84°.

Analyses :

	I	II	Calculé pour C ²⁹ H ²⁶ O ²	Trouvé	
Subst. .	0,1550	0,1680		I	II
CO ² . . .	0,4830	0,5295	C % = 85,71	86,0	85,9
H ² O	0,0925	0,1010	H % = 6,40	6,63	6,68

*Diphényl. 2.3. p.totyl. 2. propanoïque I
ou acide benzylp.totylphénylacétique.*



On effectue la saponification de l'éther précédent au moyen d'une solution concentrée de potasse alcoolique à 15 % en chauffant à 100° pendant 3 heures.

L'alcool est chassé et le produit restant est additionné d'eau.

La solution aqueuse alcaline est épuisée à l'éther. La solution étherée contient un peu d'éther non saponifié. La solution alcaline acidulée par de l'acide chlorhydrique au 1/5 donne presque instantanément des cristaux fondant à 145°-146°.

Analyse :

Substance	0,1245	Calculé pour C ²² H ²⁰ O ²	Trouvé
CO ²	0,3795	C % = 83,54	83,14
H ² O	0,0820	H % = 6,32	5,94

DEUXIÈME PARTIE

PRÉPARATION DES β ARYLPROPANOLS DES ALCOYLARYLÉTHANOLS, DES DIARYLÉTHANOLS, ET DES ALCOYLDIARYLÉTHANOLS

Ces alcools ont été obtenus en réduisant soit l'amide, soit l'éther-sel correspondant suivant que l'une ou l'autre de ces substances est plus facile à obtenir. La réduction a été effectuée au moyen du sodium et de l'alcool absolu d'après la méthode devenue classique de Bouveault et Blanc. La quantité de sodium employée est trois fois celle qu'indique la théorie ; elle est la même pour l'amide et pour l'éther.



soit 12 atomes de sodium par molécule de substance à réduire.

La réduction des éthers alcoydiarylacétiques est plus laborieuse et nous avons dû ajouter un mélange d'alcool et de toluène : 1/3 en poids de toluène par rapport au poids d'alcool employé.

Dans un grand ballon muni d'un bon réfrigérant ascendant, contenant la substance à réduire et un poids d'alcool absolu égal à 5 fois le poids du sodium nécessaire, on introduit rapidement en une seule fois le sodium soigneusement décapé. La réaction est tumultueuse. Dès que le dégagement d'hydrogène est ralenti, on chauffe au bain métallique vers 130° ; s'il y a lieu, on ajoute de l'alcool à 95° jusqu'à disparition complète du métal.

On laisse refroidir le mélange ; on ajoute ensuite une quantité d'eau suffisante pour dissoudre l'éthylate. L'éthanol est chassé par distillation au bain-marie.

On ajoute de l'eau au résidu et on l'épuise plusieurs fois avec de l'éther.

La solution alcaline aqueuse traitée par de l'acide chlorhydrique donne un peu d'acide provenant de la saponification de l'éther ou de l'amide.

Si c'est une amide qui a subi la réduction, la solution éthérée est agitée avec de l'acide chlorhydrique dilué au 1/5 pour enlever l'amine qui a pu se former à côté de l'alcool. La solution aqueuse chlorhydrique est décantée. D'autre part, on distille l'alcool éthylique précédemment récupéré sur un peu d'acide chlorhydrique pour retenir l'amine ayant pu être entraînée. Les solutions acides sont réunies. On en extrait l'amine par des moyens appropriés.

La solution éthérée qui ne contient alors que des produits neutres est séchée sur du sulfate de soude anhydre, filtrée, et l'éther est chassé au bain-marie. Le résidu est ensuite distillé sous pression réduite.

Ces alcools nous ont donné, pour la plupart, un dérivé benzoylé et une phényluréthane.

Les dérivés benzoylés ont été obtenus de la façon suivante :

A une molécule de l'alcool additionnée d'une quantité de pyridine égale à trois fois environ la quantité théorique, on ajoute en refroidissant, s'il y a lieu, une molécule de chlorure de benzoyle. Dans certains cas, la réaction est assez vive. Quand elle s'est calmée, on chauffe au bain-marie pendant une heure. Après refroidissement, on ajoute de l'eau ; on épuise la solution aqueuse avec de l'éther.

La solution éthérée est lavée avec de l'acide chlorhydrique étendue pour enlever la pyridine, puis traitée par CO^3Na^2 .

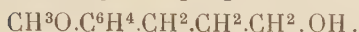
La solution éthérée séchée sur SO^4Na^2 est filtrée, évaporée et soumise à la distillation sous pression réduite.

La préparation des phényluréthanes n'a présenté aucune difficulté, nous avons suivi la technique habituelle (action de l'isocyanate de phényle sur l'alcool, une molécule d'isocyanate pour une molécule d'alcool).

CHAPITRE PREMIER

Préparation des β arylpropanols et du γ phénylbutanol.

Anisyl. 3. propanol 1.



La réduction de l'anisyl.3.propanoate d'éthyle par le sodium et l'alcool donne l'anisyl. 3. propanol. 1, avec un rendement de 40 % en produit pur.

A partir de 60 gr. d'éther, nous avons obtenu 18 gr. d'alcool. Une grande partie de l'éther est saponifiée ; on obtient 44 gr. d'anisyl. 3. propanoïque.

L'anisyl. 3. propanol. 1 bout à 162° sous 15 m/m ;

Il est soluble dans l'alcool, l'éther.

Il fond à 26°.

Nous avons aussi préparé ce même alcool en réduisant par le sodium et l'alcool l'amide correspondante.

Si l'on fait réagir 1 molécule 1/2 de chlorure de thionyle sur une molécule d'acide, on obtient le chlorure correspondant bouillant à 160°-162° (1) sous 14 m/m, qui donne par l'action de l'ammoniaque aqueux, l'amide fondant à 124° (2) avec un rendement quantitatif.

Nous avons obtenu à partir de 28 gr. d'amide, 15 gr. d'alcool pur, le rendement est donc de 60 % de la théorie.

La solution éthérée contenant ces produits neutres et basiques, lavée à l'acide chlorhydrique dilué, ne retient que des traces d'amine.

1. Hill, *Chem. Soc.*, 93, 4720 (1909).

2. Hill, *loc. cit.*

Analyse :

Substance.....	0,1679	Calculé pour $C^{10}H^{13}O^2$	Trouvé
CO^2	0,4450	C % = 72,7	72,3
H^2O	0,1091	H % = 7,2	7,2

Phényluréthane. — Elle se forme au bout de quelques heures par contact de l'isocyanate de phényle sur l'alcool à froid. Elle est très soluble dans l'alcool, elle cristallise dans un mélange éther ligroïne, elle fond à 67°.

Analyse :

Dosage de N (Kjeldabl)	substance 0,2461	$SO^4H^2 \frac{N}{10} = 8,0$
Calculé pour $C^{17}H^{19}O^3N$	4,38	Trouvé..... 4,5

Pipéronylpropanol $CH^2 \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C^6H^3.CH^2.CH^2.CH^2.OH.$

Cet alcool a été également préparé en réduisant :

1° Le pipéronylpropanoate d'éthyle ;

2° Le pipéronylpropionamide.

La réduction de l'éther donne un rendement en pipéronyl propanol de 25 % de la théorie. A partir de 60 gr. nous avons obtenu 12 gr. d'alcool rectifié et 30 gr. d'acide pipéronyl propanoïque.

La réduction de l'amide donne un rendement en alcool de 50 %.

Le piperonyl.3.propanol.1 bout à 180 sous 13 m/m. C'est un liquide peu odorant, incolore, assez visqueux. Il ne cristallise pas, même à basse température.

Analyse :

Substance.....	0,1422	Calculé pour $C^{10}H^{12}O^3$	Trouvé
CO^2	0,3437	C % = 66,66	66,5
H^2O	0,0857	H % = 6,66	6,7

Phényluréthane. — Elle est très soluble dans l'alcool, le benzène, elle cristallise dans un mélange éther et ligroïne ; elle fond à 97°.

Analyse :

Dosage de N (Kjeldahl)	Substance 0,2123	
Calculé pour $C^{17}H^{17}O^4N$	4,6	$HCl \frac{N}{10} 6,6$ Trouvé..... 4,44

Phénylbutanol : $C^6H^5.CH^2.CH^2.CH^2.OH.$

La suite des opérations qui nous ont permis de préparer cet alcool est la suivante :

1° Préparation du bromure de phénylpropyle.

Le bromure de phénylpropyle a été obtenu par l'action de l'acide bromhydrique aqueux de densité 1,4 sur le phénylpropanol. 1 d'après la technique que nous décrivons un peu plus loin, dans la préparation des éthers bromhydriques des α , α phénylalcyléthanol. A partir de 50 gr. d'alcool, nous avons obtenu 60 gr. de bromure, le rendement est donc de 85 % en produit pur. La durée du chauffage a été de 4 heures.

Le bromure de phénylpropyle bout à 232°-232°. Von Braum (1) indique : 179 sous 17 mm.

2° Préparation du phényl.1.propane nitrile.



Une molécule de bromure phénylpropyle est condensée avec une molécule 3/4 de cyanure de potassium en milieu alcoolique aqueux. Le cyanure de potassium est dissous dans la plus petite quantité d'eau possible, on ajoute ensuite l'alcool à 95°.

62 gr. de bromure condensé avec 70 gr. KCN donnent 42 gr. de nitrile soit un rendement de 90 %.

Le nitrile bout à 128°-129° sous 12 mm. Braum indique 142-146 sous 16 mm.

Le nitrile est hydrolysé par de la potasse alcoolique à 20 %.

On obtient l'acide phénylpropanoïque, lequel par l'action du chlorure du thionyle donne le chlorure de phénylbutanoyle et celui-ci traité par de l'ammoniaque aqueux fournit l'amide, P. F. 184° (2).

La réduction de l'amide par le sodium et l'alcool absolu donne le phénylbutanol bouillant à 141° sous 14 mm., caractérisé par sa phényluréthane. F = 50°-51° (3).

1. Von Braum, *Bérichli*, D. C. G., 43, p. 2843, 1910.

2. Von Braum, *loc. cit.*

3. Von Braum, *loc. cit.*

Le rendement est de 80 % de la théorie.

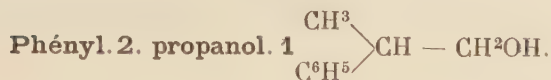
La solution chlorhydrique neutralisée par de la lessive de soude épuisée à l'éther donne l'amine distillant à 123-124 sous 17 mm. avec un rendement de 2 %.

Analyse :

Substance.....	0,1523	Calculé pour $C^{10}H^{14}O$	Trouvé
CO^2	0,3685	C % = 66,66	66,6
H^2O	0,1055	H % = 7,7	7,7

CHAPITRE DEUXIÈME

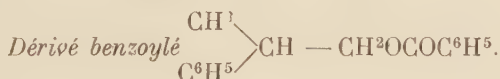
Préparation des alcoylaryléthanol.



Cet alcool est obtenu en réduisant la phényl.2. propanamide. C'est un liquide incolore, légèrement visqueux, à odeur faiblement aromatique, bouillant à 112° 114° sous 12 mm. Il a été préparé d'une manière différente par M. Tiffeneau (1).

Analyse :

Substance.....	0,1357	Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{12}\text{O}$	Trouvé
CO^2	0,3942	C % = 79,4	79,3
H^2O	0,1701	H % = 8,8	9,0



On le prépare d'après la méthode déjà décrite. Il distille à 198°-200° sous 20 mm. C'est un liquide incolore très visqueux.

Analyse :

Substance.....	0,1195	Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{O}^2$	Trouvé
CO^2	0,3495	C % = 80,0	79,7
H^2O	0,0760	H % = 6,66	7,0



Cette amine se forme dans la réduction de la phényl.2.propanamide. La solution acide contenant l'amine à l'état de chlo-

1. Tiffeneau, *Ann. Ph. Ch* (8), 10-352 1907.

hydrate est additionnée de soude et épuisée à l'éther. L'éther chassé, il reste la base que l'on distille sous pression réduite.

Cette amine bout à 108°-110° sous 15 mm. C'est un liquide incolore, sirupeux, elle a été obtenue par Freund et Koenig en réduisant le phényl.2 propionitrile (1).

On obtient le chlorhydrate en faisant passer dans la solution étherée de l'amine un courant d'acide chlorhydrique gazeux et sec. Le chlorhydrate se forme immédiatement à l'état de précipité cristallin. On essore et on sèche. Les cristaux fondent en se décomposant.

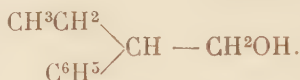
Analyse :

Dosage de chlore :

Substance. 0,1456
Trouvé
Cl % 20,0

NO³Ag N/10 8 cm³₂
Calculé pour C⁹H¹⁴N
Cl % 20,11

Phényl. 2. butanol 1



On obtient cet alcool en réduisant la phényl.2.butanamide. La distillation du produit neutre donne une fraction passant de 118° à 121° sous 18 mm. Elle est constituée par du phényl.2.butanol 1. L'amide non réduite distille ensuite. Le rendement est de 80 % de la théorie. Le phényl.2.butanol.1.bout à 120°-121° sous 18 mm.

C'est un liquide visqueux, incolore, sans odeur caractéristique.

Analyse :

	I	II		Trouvé	
Subst. .	0,1781	0,2257	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁴ O	I	II
CO ² ..	0,5195	0,6599	C % = 79,94	79,50	79,78
H ² O....	0,1525	0,1950	H % = 9,4	9,58	9,67

Dérivé benzoylé. — Il distille à 202°-203° sous 18 mm. C'est un liquide sirupeux, incolore, très soluble dans l'éther, le benzène, l'alcool.

1. Freund et Konig, *Ber. D. C. G.*, 1326-2176.

Analyse :

Substance.....	0,1900	Calculé pour $C^{17}H^{18}O^2$	Trouvé
CO^2	0,5623	C % = 80,3	C % = 80,3
H^2O	0,1357	H % = 7,08	H % = 7,09

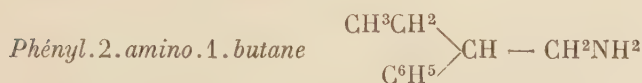
Phényluréthane. — Elle se forme après avoir mis pendant une heure l'alcool et l'isocyanate de phényle en contact.

Elle est très soluble dans l'alcool, le benzène, soluble dans l'éther. Par évaporation de la solution éthérée, on obtient des cristaux fondant à 58°-59°.

Analyse :

Dosage de N (Dumas) :

Substance.....	0,2065	$V(t,p) = 103$
$p = H - f = 738,3$		$t = 19^0$
d'où : N % = 5,6		
Calculé pour $C^{17}H^{19}O^2N$	N % = 5,2.	



La réduction de la phényl. 2. butanamide donne à partir de 60 gr. d'amide 4 gr. d'amine. Le rendement est de 7 % de la théorie. L'amine est isolée de la même manière que son homologue inférieur. C'est un liquide sirupeux, incolore, bouillant à 110° sous 13 mm. que nous avons caractérisé par son chlorhydrate et son chloroplatinate.

Chlorhydrate. — Si l'on fait passer un courant de HCl gazeux et sec, dans une solution éthérée d'amine, jusqu'à saturation de la solution, le chlorhydrate précipite instantanément. Il forme de fines aiguilles feutrées, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther.

Ce chlorhydrate cristallise dans l'alcool avec une molécule de solvant ainsi que le montre l'analyse. Le point de fusion n'est pas net.

Dosage de chlore.....	I	II
Poids de substance	0,2165	0,1775
NO^3Ag N/10	9,6	7,5
Trouvé Cl %	15,1	15,0
Calculé pour $C^{12}H^{22}ClNO$	15,3	

Le chlorhydrate essoré de la solution étherée chlorhydrique est lavé à l'éther, séché dans un exsiccateur à vide. Il fond à 156°.

Dosage du chlore.

Poids de substance 0 1580.

AgNO³N/10 = 8 5.

Trouvé Cl % = 19,0 Calculé pour C¹⁰H¹⁵Cl N = 19.1.

Chloroplatinate. [(C¹⁰H¹⁵N.HCl)²PtCl⁴]

Le chloroplatinate de phényl.2.amino.1.butane est mis en solution alcoolique. On ajoute goutte à goutte une solution d'acide chloroplatinique jusqu'à cessation du précipité. On essore, on lave les cristaux à l'eau. C'est une poudre jaune orangé.

Dosage de Pt.

Poids de substance. . 0 0526

Trouvé

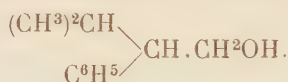
Pt % = 29,0

Poids de platine... 0,0152

Calculé pour C²⁰H³²Cl⁶Pt

Pt % = 28,7

Phényl. 2. méthyl. 3. butanol. 1.



Cet alcool est obtenu par réduction du phényl.2.méthyl.3 butyramide 1. Le rendement est de 66 % de la théorie. Il bout à 130°-132° sous 15 mm. C'est un liquide visqueux, incolore, d'odeur agréable.

Analyse :

Substance..... 0,1280

CO² 0,3028

H²O..... 0,0920

Trouvé

C % = 80,24

H % = 9,9

Calculé pour C¹¹H¹⁶O

C % = 80,48

H % = 9,58

Dérivé benzoylé. — Il se présente sous la forme d'une huile visqueuse, incolore, soluble dans les solvants organiques usuels. Il bout à 212° sous 22 mm.

Analyse :

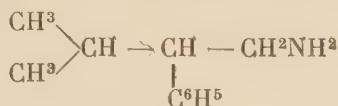
Substance.....	0,1153	Trouvé	Calculé pour $C^{18}H^{20}O^2$
CO^2	0,3430	C % = 81,4	C = 81,3
H^2O	0,0840	H % = 8,0	H = 7,7

Phényluréthane. — Elle est très soluble dans l'alcool, soluble dans l'éther. Par évaporation lente de la solution éthérée, on obtient de beaux cristaux transparents, blancs, fondant à 70° .

Dosage de N (Kjeldahl).

Substance.....	0,2537	Trouvé	Calculé pour $C^{19}H^{23}ON$
$SO^4H^2 N$ % ...	8,4	4,6	4,71

Phényl.2.méthyl.3.amino.1.butane.



Cette amine se forme lors de la réduction de la phényl.2 méthyl.3.butanamide. A partir de 40 gr. d'amide, on obtient 2 gr. d'amine soit un rendement de 5 % de la théorie.

C'est un liquide incolore, visqueux, bouillant à 155° - 156° sous 24 mm.

Chlorhydrate. — Ce chlorhydrate est obtenu en faisant passer un courant de HCl gazeux dans l'amine en solution éthérée. Il se fait ainsi des cristaux blancs. Ces cristaux fondent à 128° .

Dosage de Cl.

Substance.....	0,1680	Trouvé	Calculé pour $C^{11}H^{18}ClN$
$No^3Ag N/10$	8 cm ³²	Cl % = 17,3	N = 17,73

Chloroplatinate.



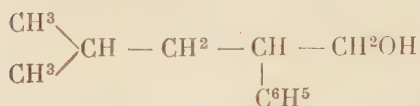
On le prépare comme celui du phényl 2 butanamine. C'est une poudre jaune orangé.

Analyse :

Poids de substance.	0,0453	Poids de platine...	0,0118
Trouvé		Calculé pour $C^{22}H^{36}Cl^6PtN^2$	
Pt % = 26,0		Pt % = 26,3	

P. Amagat

Phényl. 2. méthyl. 4. pentanol. 1.



Cet alcool a été obtenu en réduisant l'isobutylphénylacétamide. Il bout à 138°-139° sous 14 mm. C'est un liquide épais, incolore, sans odeur caractéristique.

Analyse :

Substance.....	0,1625	Calculé pour C ¹² H ¹⁸ O	Trouvé
CO ²	0,4765	C % = 80,9	80,1
H ² O	0,1508	H % = 10,1	10,4

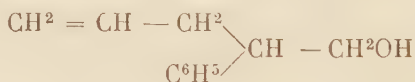
Phényluréthane. — Elle se présente sous la forme de fines aiguilles blanches enchevêtrées, soluble dans l'éther, dans l'alcool. Elle cristallise dans un mélange éther-ligroïne, elle fond à 78°.

Analyse :

Dosage de N (Kjeldahl).

Substance 0,2527	Calculé pour C ¹⁹ H ²³ O ² N	Trouvé
SO ⁴ H ² N/10 8 cm. 4	4,71	N % = 4,6

Phényl. 2. pentène. 4. ol. 1.



On obtient cet alcool en réduisant l'amide correspondante. L'opération se fait avec un bon rendement ; la double liaison n'est pas attaquée.

Il distille à 130°-135° sous 15 mm. Il est incolore, assez mobile. Il décolore le brome.

Analyse :

Substance 0,1121	Calculé pour C ¹¹ H ¹⁴ O	Trouvé
CO ² = 0,3330	C % = 81,48	C % 81,67
H ² O = 0,0860	H % = 8,64	H % 8,51

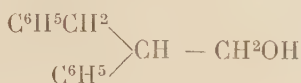
Phényluréthane. — La phényluréthane cristallise dans un mélange éther ligroïne en petites aiguilles fondant à 78°.

Analyse :

Dosage de N (Dumas).

Substance 0,1820 Vol. de N = 9 cm³ 5' à 15°
 $p = H - f = 730$ Calculé pour C¹⁸H¹⁹ON Trouvé
 N % = 5,32 5,8

Diphényl 2.3 propanol 1



Le diphényl 2.3. propanol. 1 s'obtient en réduisant par le sodium et l'alcool l'amide correspondante.

Cet alcool a déjà été préparé par Freund et Remse (1) par une méthode différente.

C'est un liquide presque incolore. Il distille à 190° sous 15 mm.

Analyses :

	I \	II	Calculé pour	Trouvé	
Subst.	0,1890	0,1453	C ¹⁵ H ¹⁶ O	I	II
CO ²	0,5869	0,4517	C % = 84,9	84,7	84,8
H ² O	0,1309	0,0993	H % = 7,54	7,7	7,6

Phényluréthane. — Elle se présente sous la forme de fines aiguilles blanches fondant à 92°-93°.

Analyse :

Dosage de N (Dumas).

Substance 0,1960 Volume de N = 8 cm³ à 21°
 Pression 738 mm. Calculé pour C²²H²¹ON Trouvé
 N % 4,1 4,3

1. Freund et Remse, *Berichte D. C. G.*, 23, 2863, 1890.

Préparation des éthers bromhydriques des α, α alcoylaryléthanol

Les phényl alcoyléthanol traités par l'acide bromhydrique aqueux ($d = 1,47$) suivant la méthode indiquée par Norris (1), qui consiste à chauffer à reflux un mélange d'alcool et de dix fois son poids d'acide bromhydrique aqueux, et à distiller le mélange à la pression ordinaire, sont en grande partie déshydratés. On obtient à côté de l'éther bromhydrique (rendement 30 %), un carbure éthylénique.

Nous avons préparé ces mêmes éthers en chauffant au bain-marie pendant plusieurs heures l'alcool additionné de six fois son poids d'acide bromhydrique aqueux exempt de brome ($d = 1,47$) soit une concentration de 48 %. Comme il se forme deux couches dès le début de l'opération, nous avons eu soin d'agiter fréquemment. L'opération terminée, on ajoute de l'eau à la solution bromhydrique et on épuise à l'éther. La solution étherée est lavée à la soude étendue, à l'eau. Le résidu est distillé sous pression réduite.



Le phényl.2.bromo.1.propane est obtenu en faisant réagir sur le phényl.2.propanol.1, l'acide bromhydrique aqueux à 48 % ; 20 gr. d'alcool additionnés de 120 gr. d'acide bromhydrique ont été chauffés pendant 6 heures au bain-marie. Nous avons obtenu 20 gr. d'éther bromhydrique. Le rendement est de 75 %.

Le phényl.2.bromo.1 propane distille à 117-118 sous 20 mm. ; c'est un liquide très légèrement coloré en jaune, d'odeur âcre.

Dosage du brome :

Substance 0,2218 $\text{NO}^3 \text{Ag} \frac{\text{N}}{10}$ employé. 11,05

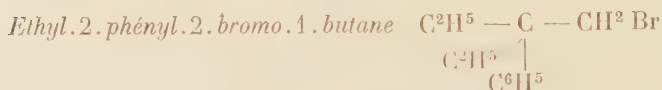
Br % calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{11} \text{Br}$ 40,2

Br trouvé 39,75

(Pour ce dosage, il est bon d'ajouter l'acide azotique après avoir préalablement mis l'azotate d'argent pour éviter les pertes d'HBr).

1. Norris, *Ann. Mem. Chem. Soc.*, 1907, 38, p. 627.

que Mme Ramart et M. Salmon Legagneur (1) ont signalée dans le cas du bromure d'isobutyle.



60 gr. d'alcool, 500 gr. d'acide bromhydrique ($d = 1,47$) sont chauffés à reflux pendant 3 heures, le mélange est ensuite distillé lentement à la pression ordinaire. Le distillat est épuisé à l'éther, la solution étherée est lavée à l'eau puis à l'acide sulfurique à 50 %, à la lessive de soude étendue. Après avoir chassé l'éther, le produit est fractionné sous pression réduite, on obtient :

a) Une première fraction constituée par un liquide mobile, ayant l'odeur d'un carbure éthylénique, bouillant à $104^{\circ}\text{--}108^{\circ}$, sous 12 mm. qui décolore le brome en solution chloroformique, rectifié une deuxième fois, il bout à $105\text{--}106$ sous 12 mm.

b) Une deuxième fraction, bouillant à $128^{\circ}\text{--}130^{\circ}$ sous 12 mm. qui est l'éthyl.2.phényl.2.bromo.1.butane. Il se forme avec un rendement de 20 %. L'alcool est donc dans ces conditions en grande partie déshydraté.

Dosage de Br. :

Substance 0,2230	$\text{NO}^3\text{Ag} \frac{\text{N}}{10}$		9,2
Br calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{17} \text{Br}$			33,19 %
Br trouvé			33,0

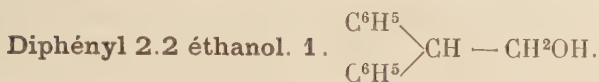
Action du tribromure de phosphore sur l'éthyl 2, phényl 2, butanol.1. — Si l'on fait réagir une molécule de PBr^3 sur trois molécules de diéthylphényléthanol à froid (le ballon contenant l'alcool est plongé dans un mélange glace et sel) on obtient presque exclusivement un carbure distillant à $110^{\circ}\text{--}115^{\circ}$ sous 12 mm. L'alcool est déshydraté et ne donne pas pratiquement l'éther bromhydrique correspondant.

Action de l'acide bromhydrique aqueux, sur le phényl.2, benzyl.2, butanol 1. — Le phényl.2.benzyl.2.butanol.1 se déshydrate presque entièrement, il se forme un carbure éthylénique bouillant à 180° sous 15 mm.

1. Mme Ramart et M. Salmon Legagneur, *Comptes-rendus*, t. 186, p. 39, 1928.

CHAPITRE III

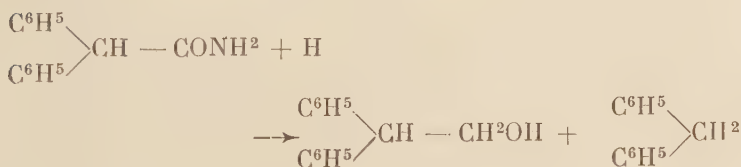
Préparation des diaryléthanol.



Cet alcool a été préparé par réduction du diphénylacétate de benzyle.

Il bout à 190°-195° sous 20 mm. Il est très soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool à froid. Il cristallise par refroidissement dans l'alcool bouillant en donnant des cristaux fondant à 62°.

Nous avons aussi préparé le diphényl-2.2-éthanol.1 en réduisant la diphénylacétamide par le sodium et l'alcool. Dans ce cas le rendement en alcool ne dépasse pas 20 % de la théorie. Il se forme du diphénylméthane à côté de l'alcool, provenant d'une coupure de la molécule, avec départ du groupe CONH^2 . Nous n'avons pas observé cette coupure dans la réduction de l'éther.



Analyses :

	I	II	Calculé pour	Trouvé	
Subst. .	0,1463	0,1365	$\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{O}$	I	II
CO^2	0,4560	0,4225	C % = 84,84	85,0	84,42
H^2O	0,0952	0,0929	H % = 7,07	7,2	7,15

Phényluréthane : Elle cristallise dans l'alcool en donnant de fines aiguilles blanches, fondant à 138°-139°. Elle est très soluble dans l'éther, le benzène, l'alcool bouillant.

Analyse :

Dosage de N (Kjeldahl).

Substance 0,2853 HCl N/10 = 8 cm³ 5

Calculé pour C²¹H¹⁹O²N

N % = 4,4

Trouvé

N % = 4,2

Dérivé benzoyle : Ce composé est très soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool. Il cristallise dans un mélange éther-alcool. Il fond à 90°-94°.

Analyse :

Substance 0,1630

CO² = 0,5000

H²O = 0,0880

Calculé pour C²¹H¹⁵O

C % = 83,44

H % = 5,96

Trouvé

83,66

5,99

p. tolyl. 2. phényl. 2. éthanol. 1. $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{C}^6\text{H}^4 \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{array} \rangle \text{CH} - \text{CH}^2\text{OH}.$

Cet alcool est obtenu par la réduction du p. tolylphénylacétate de benzyle.

Le p. tolyl. 2. phényl. 2. éthanol. 1 bout à 192°-193° sous 12 mm. Il est très soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool à froid, assez soluble à chaud ; il cristallise par refroidissement dans ce dernier solvant. Les cristaux fondent à 45°-46°.

Analyse :

Substance 0,1566

CO² = 0,4870

H²O = 0,0900

Calculé pour C¹⁵H¹⁶O

C % = 84,9

H % = 7,54

Trouvé

84,81

7,9

Phényluréthane. — Purifiée par cristallisation dans l'alcool. Elle donne de fines aiguilles blanches, brillantes, fondant à 79°-80°.

Analyse :

Dosage de N (Kjeldahl).

Substance 0,2760

HCl N/10 = 8 cm³

Calculé pour C²²H²¹O²N

N % = 4,22

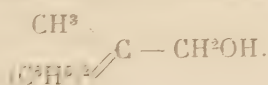
Trouvé

4,0

CHAPITRE IV

Préparation des alcoyldiaryléthanol.

Diphényl 2.2 Propanol 1.



Cet alcool est obtenu en réduisant le diphényl 2.2 propionate de benzyle au moyen de sodium et d'un mélange d'alcool absolu et de toluène sec.

Le rendement de l'opération est de 60 % de la théorie. C'est un corps d'une viscosité très visqueuse que nous n'avons pas pu obtenir à l'état cristallisé. Il bout à 185°-190° sous 14 mm. Il a été préparé par M. Koroleff par une méthode tout à fait différente (1).

Il est peu soluble dans l'alcool à froid; il est soluble dans l'éther, le benzène.

Analyse :

		Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{16}\text{O}$	Trouvé
Substance	0.1826		
CO_2	0.5705	C % = 84.9	85.2
H_2O	0.1200	H % = 7.2	7.3

Phényluréthane. — Elle se présente sous la forme de très petites aiguilles blanches fondant à 148°-149°. Elle est soluble dans la plupart des solvants organiques. Elle cristallise dans l'alcool absolu.

Analyse :

Dosage de N (Kjeldahl).

		Calculé pour $\text{C}^{22}\text{H}^{22}\text{O}^2\text{N}$	Trouvé
Substance	0.2665	N % = 4.22	4.8
HCl N/10	= 8 cm ³ 4		

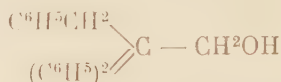
1. Koroleff, *Journal Soc. phys. chim. russe*, 50 (1918), p. 77.

Dérivé benzoylé. — L'éther benzoïque du diphenyl 2.2 propanol.1.cristallise dans un mélange éther ligroïne sous la forme de grains compacts, fondant à 94°-95°.

Analyse :

Substance.....	0,1379	Calculé pour C ²² H ²¹ O ²	Trouvé
CO ²	0,4255	C % = 83,54	84,1
H ² O.....	0,0766	H % = 6,32	6,17

Triphényl 2.2.3. propanol 1.



On obtient cet alcool dans la réduction du triphényl 2,2. 3 propionate de benzyle par le sodium au sein d'un mélange d'alcool et de toluène.

En partant de 40 gr. de triphénylpropionate de benzyle nous avons obtenu 16 gr. d'un produit qui soumis à la distillation fractionnée, nous a donné deux fractions :

1° Une fraction distillant de 222°-225° sous 16 mm.

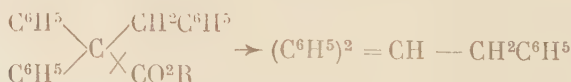
2° Une fraction distillant à 232°-240° sous 16 mm.

1° La fraction 222°-225° dissoute dans l'alcool bouillant laisse déposer par refroidissement de la solution des cristaux fondant à 53°.

Analyses :

	I	II	Calculé pour	Trouvé	
Subst...	0,1262	0,1552	C ²⁰ H ¹⁸	I	II
CO ²	0,4293	0,5308	C % = 93,0	92,74	93,2
H ² O....	0,0830	0,1017	H % = 6,9	7,3	7,25

Le corps obtenu est un carbure dont le point de fusion et l'analyse permettent de conclure à la formation du triphényl éthane. La présence de ce carbure s'explique de la façon suivante : au cours de la réduction, la molécule se coupe au voisinage du carbone tertiaire, l'éther benzylique perd le radical CO²R, cette interprétation peut être schématisée ainsi :



Des faits analogues ont été observés récemment par M. Bil-

lon (1) dans la réduction des oximes des éthers α dialcoyl β cétoniques.

2° La fraction distillant à 232°-240° sous 16 mm. cristallise dans l'alcool en donnant de petits cristaux fondant à 80°. Ils sont constitués par le triphényl 2. 2. 3 propanol 1, ainsi que le montre l'analyse.

Analyse :

	I		
Substance.....	0,1402	Calculé pour C ²¹ H ²⁰ O	Trouvé
CO ²	0,4490	C % = 87,50	87,33
H ² O.....	0,0935	H 0/0 = 6,95	7,3

Phényluréthane. — En traitant cet alcool par l'isocyanate de phényle, on obtient la phényluréthane correspondante.

Elle est soluble dans l'éther, l'alcool.

Par évaporation lente de sa solution étherée, elle se dépose sous forme de petits cristaux fondant à 169°.

Analyse :

Dosage de N (Kjeldahl) :

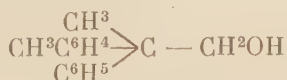
Substance.....	0,2584	Calculé pour C ¹⁸ H ²⁵ O ² N	Trouvé
HCl N/10	5,5	N % = 3,43	3,69

Dérivé benzoylé. — Il cristallise dans l'alcool et fond à 95°.

Analyse :

Substance.....	0,1356	Calculé pour C ²² H ²⁴ O ²	Trouvé
CO ²	0,4246	C % = 85,71	85,4
H ² O.....	0,0768	H % = 6,12	6,3

Essai de préparation du p.tolyl.2.phényl.2.propanol.1.



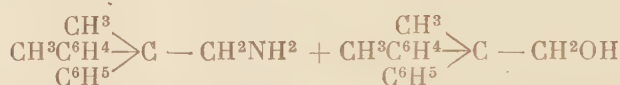
Nous avons cherché à préparer cet alcool en réduisant l'amide correspondante au moyen du sodium et de l'alcool. La distillation du produit neutre donne une fraction passant de 180°-190° sous 12 mm. Elle est constituée par du p.tolyl phényl 2.2.propanol. 1, impur, ainsi que le montre l'analyse.

Analyses :

			Calculé pour C ¹⁸ H ¹⁸ O	Trouvé	
	I	II		I	II
Subst....	0,1678	0,1585			
CO ²	0,5425	0,5161	C % = 85,0	88,2	88,8
H ² O....	0,1142	0,1114	H % = 7,9	7,56	7,8

La recherche de l'azote décèle la présence d'un corps azoté. Nous avons probablement obtenu un mélange de l'alcool cherché et de p. tolylphénylpropane nitrile.

Nous avons alors soumis ce mélange à une deuxième réduction par le sodium et l'alcool absolu. Cette réduction devrait nous fournir la p-tolylphényl 2.2 propylamine et le p.tolyphényl 2.2 propanol 1.



L'expérience a vérifié nos prévisions, tout au moins en ce qui concerne l'amine. Nous avons obtenu un produit soluble dans les acides (a) et un produit neutre (b).

a) L'amine isolée et purifiée suivant la technique habituelle a été caractérisée par son chloroplatinate.

Le chlorhydrate de l'amine en solution alcoolique est traité par une solution d'acide chloroplatinique. On ajoute goutte à goutte la solution aqueuse d'acide chloroplatinique jusqu'à cessation du précipité.

Le précipité est essoré et lavé à l'eau.

Analyse : Dosage de Pt. :

Poids de substance..	0,1351	Poids de platine....	0,0302
Trouvé		Calculé pour C ³² H ⁴⁰ PtCl ⁶ N ²	
Pt % = 22,3		Pt % = 22,67	

b) La portion neutre est distillée ; mais nous n'avons pas observé au cours de la distillation un palier net, cependant, le thermomètre paraît se fixer vers 190° sur 12 mm.

A l'analyse, nous obtenons les chiffres suivants :

		Calculé		Trouvé
		pour C ¹⁸ H ¹⁸ O	pour C ¹⁸ H ¹⁸	
Subst.....	0,1471			
CO ²	0,4780	C % = 85,0	92,3	88,2
H ² O.....	0,1070	H % = 7,9	7,6	8,0

Nous sommes donc, encore dans ce cas, en présence d'un mélange de p. tolyphényl 2.2 propanol 1 et d'un carbure résultant très vraisemblablement d'une coupure qui a lieu dans la molécule pendant la réduction, au voisinage du carbone tertiaire, avec départ du groupe amide.

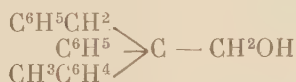
Nous avons mis en évidence la présence d'un alcool dans le mélange par la méthode de Zerewitinoff (1).

Nous avons observé un dégagement gazeux en soumettant notre produit à l'action du bromure d'éthylmagnésium suivant la technique indiquée.

Ce résultat confirme notre hypothèse. Nous obtenons bien le p-tolyphényl.2.2.propanol.1.mais il contient un carbure qui ne décolore pas le brome, dont le point d'ébullition est très voisin de celui de l'alcool.

Il est difficile de le purifier par distillation.

*Essai de préparation du p.tolyl 2. diphényl.2.3
propanol 1.*



Nous avons essayé de préparer le p.tolyl 2 diphényl 2.3 propanol 1 en réduisant le p.tolyl 2 diphényl 2,3, propanoate de benzyle par le sodium et l'alcool.

31 g. d'éther nous ont donné 18 g. d'un corps huileux, distillant à 245°-250° sous 13 mm., légèrement coloré en jaune.

Analyse d'une fraction :

Substance.....	0,1386	Calculé pour C ²² H ²² O	Trouvé
CO ²	0,4620	C % = 87,45	90,9
H ² O.....	0,0955	H % = 7,2	7,6

L'analyse montre que cette fraction contient un mélange de l'alcool cherché et vraisemblablement du diphényl p. tolyléthane qu'il est très difficile de séparer par distillation.

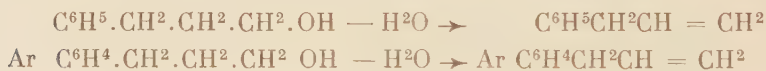
Ce produit est très soluble dans la plupart des solvants organiques, il est extrêmement visqueux. Soumis au refroidissement dans un mélange réfrigérant, glace et sel, vers -12° il devient presque solide, mais ne cristallise pas.

1. Zerewitinoff, *Ber. D. C. G.*, t. XLI, p. 2233 (1908).

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE DE LA DÉSHYDRATATION DU PHÉNYLPROPANOL, DU PHÉNYLBUTANOL, DES ARYLPROPANOLS, DES *α*. ALCOYL-ARYLÉTHANOLS ET DES DIARYLÉTHANOLS.

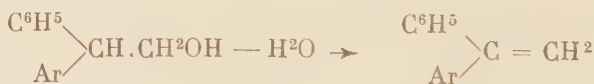
Le phénylpropanol et les arylphénylpropanols devraient normalement donner par déshydratation le carbure allylique correspondant.



De même, le phénylbutanol devrait donner le phényl. 3 butène.



les éthanols disubstitués un carbure d'éthylène dissymétrique.

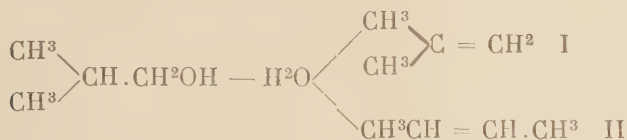


Ainsi que nous l'avons déjà signalé dans l'introduction, Gillet (1) a montré que le butanol 1 chauffé en présence d'anhydride phosphorique donne presque exclusivement le butène. 1. et que si l'on fait passer les vapeurs du même alcool sur de l'alumine chauffée à 250°-270°, on obtient seulement du butène 2. Konovaloff (2) en 1880 a montré qu'en traitant l'alcool isobu-

1. Gillet, *B. So. Ch. Belge*, t. 29, p. 192-199 (1920).

2. Konovaloff, *Bull. Soc. Chim.* (2), t. 34, p. 333 (1880).

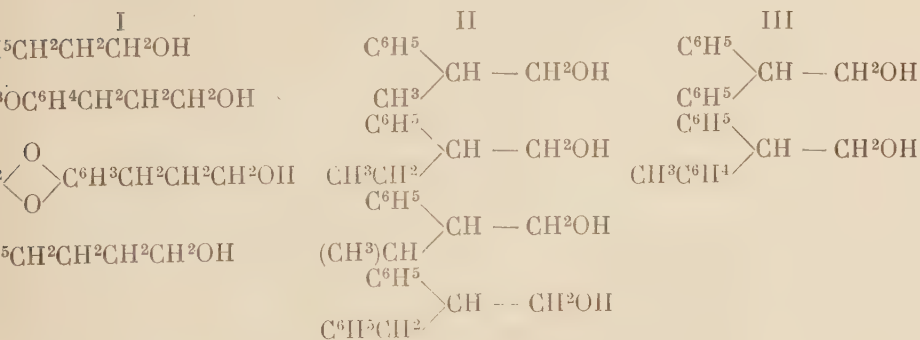
tylique par l'acide sulfurique, cet alcool se déshydrate et donne un mélange de deux carbures isomères.



Les proportions respectives des carbures entrant dans le mélange sont de 8/10 pour le carbure I (carbure normal), de 1/10 pour le carbure II (carbure de transposition). Le Bell et Greene (1) arrivent aux mêmes conclusions en soumettant cet alcool à l'action du chlorure de zinc. Ipatiew (2) a trouvé que par l'action de la chaleur à une température de 500° en présence d'alumine, l'alcool isobutylique se décompose en donnant de l'eau et de l'isobutylène pur.

Puis M. Senderens (3) a montré que cet alcool, chauffé à 300° en présence de sulfate d'alumine, donne une partie d'isobutylène, et deux parties de butylène 2. Traitée par SO^4H^2 , il donne de l'isobutylène pur (4).

Nous avons déshydraté les alcools suivants :

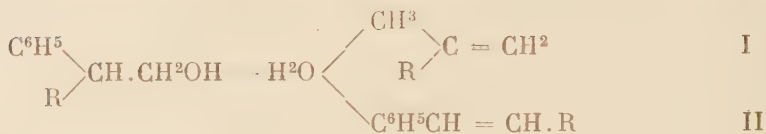


Les alcools II et III ont le même groupement $>\text{CHCH}^2\text{OH}$ que l'alcool isobutylique. Ceux qui figurent dans la deuxième

1. Le Bel et Greene, *Bull. Soc. Chim.*, 2^e série, t. XXXV (1881), p. 438.
2. Ipatiew, *Journ. Soc. ch. russe*, t. XXXVI (1903), p. 577.
3. M. Senderens, *Ann. Phys. Chim.*, 2^e série, t. XXV (1912), p. 497.
4. Senderens, *Ann. Phys. Chim.* (9), t. XVIII, p. 125 (1922).

colonne possèdent en α un radical gras et un radical aromatique et ceux de la colonne III sont substitués en α par deux radicaux aromatiques.

L'influence des radicaux substituants est très nette. Par déshydratation, au moyen de la chaleur, en présence d'un catalyseur (agglomérés de terres d'infusoires), les phényl alcoyléthanol donnent un mélange de deux carbures isomères. Mais tandis que pour l'alcool isobutylique, le carbure normal I se formait en quantité prépondérante, dans notre cas, c'est le carbure de transposition II qui constitue la plus grande partie du mélange.



La quantité du carbure I normal formé est de plus en plus faible à mesure que le poids moléculaire du radical alcoyl augmente.

La déshydratation de ces alcools a été effectuée, pour les alcoylaryléthanol par l'action de la chaleur en présence d'agglomérés de terres d'infusoires (agent catalyseur pour les diaryléthanol et pour les alcoylaryléthanol, au moyen de l'anhydride phosphorique. Nous n'avions pas ces derniers corps, en quantité suffisante, pour employer la première méthode.

Nous avons identifié les carbures obtenus, dans quelques cas au moyen de leurs dibromures, lorsque ceux-ci étaient cristallisés. D'autre part, nous les avons identifiés aussi en étudiant leurs produits d'oxydation. Nous les avons oxydés au moyen de l'anhydride chromique, dans les conditions suivantes :

Le carbure mis en solution dans l'acide acétique est placé dans un ballon. On y introduit par petites portions l'anhydride chromique nécessaire, partiellement dissous dans l'acide acétique.

A chaque addition de CrO^3 , on refroidit le ballon de façon à maintenir la température vers 60° . Puis on laisse le mélange en contact quelques heures, en agitant de temps en temps jusqu'à ce qu'il deviennent vert; à ce moment l'oxydation est terminée.

Le contenu du ballon est étendu d'eau et épuisé avec de l'éther. La solution éthérée est lavée à la soude diluée, puis à l'eau. Elle est séchée sur SO^4Na^2 , filtrée. Après évaporation du solvant, le résidu est fractionné.

La solution alcaline est traitée par de l'acide chlorhydrique dilué pour mettre en liberté les acides résultant de l'oxydation.

Quelques alcools, par déshydratation donnaient des carbures cristallisés ; nous les avons identifiés avec les mêmes carbures préparés par une autre voie et dont la constitution ne pouvait laisser aucun doute.

Déshydratation des alcools.

L'appareil utilisé est constitué par un tube à combustion d'environ 40 cm. rempli d'agglomérés de terres d'infusoires et chauffé au moyen d'une petite grille à analyse. Un ballon à distiller est adapté à l'une des extrémités du tube et l'autre extrémité comprend deux tubulures, l'une permettant d'introduire la tige d'une pince thermoélectrique, l'autre déverse dans un ballon récepteur qui peut être relié à la trompe à vide.

On porte le tube contenant le catalyseur à une température déterminée. On distille l'alcool à la pression ordinaire très lentement ou sous pression réduite et l'on maintient le tube à cette température pendant toute la durée de la distillation. Quand l'appareil est froid, on déconnecte ses diverses parties. Le ballon récepteur et le tube sont lavés à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau, séchée sur SO^4Na^2 , filtrée puis débarrassée de l'éther. Le résidu est distillé sous pression réduite.

CHAPITRE PREMIER

Déshydratation du phénylpropanol.



Les vapeurs de phénylpropanol passant sur des agglomérés de terre d'infusoires chauffés à 280°-300° et à une pression de 20 mm. de mercure ne se déshydratent pas sensiblement.

Mais si le catalyseur est porté à 500°-550° sous la même pression, l'alcool est presque totalement déshydraté.

Le résidu de l'opération est distillé à la pression ordinaire.

On obtient 3 fractions :	une première fraction	158°-200°
—	une deuxième fraction	200°-230°
—	une troisième fraction	230°-232°

La fraction 158°-200° qui représente la presque totalité du résidu est rectifiée, la première goutte distille à 158°, puis on observe un petit palier à 162° et le thermomètre paraît se fixer vers 168° et monte ensuite très lentement jusqu'à 175°; cette fraction est constituée par un carbure éthylénique.

La fraction 200°-230° est un mélange de carbure et de phénylpropanol (quelques gouttes).

La fraction 200°-232°, très faible, est l'alcool n'ayant pas été déshydraté.

Le phénylpropanol devrait donner normalement l'allylbenzène en perdant une molécule d'eau

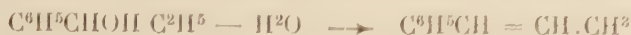


et si l'on envisage la migration de la double liaison, il peut donner le phényl, 1. propène, 1. résultant de l'isomérisation de l'allylbenzène en propénylbenzène.



Synthèse de l'allylbenzène. — L'allylbenzène est obtenu en condensant le bromure de phénylmagnésium avec le bromure d'allyle (réaction de Wurtz appliquée aux radicaux non saturés par M. Tiffeneau) (1). Il bout à 155° et donne un dérivé dibromé liquide.

Synthèse du phényl. 1. propène. 1. — Le phényl. 1. propène 1, provient de la déshydratation du phényl 1. propanol. 1 obtenu lui-même en condensant le bromure d'éthylmagnésium avec l'aldéhyde benzoïque. Il bout à 170°-174° sous 760 mm. Il donne un dérivé dibromé fondant à 66° (2).



Le point d'ébullition, du produit provenant de la déshydratation du phénylpropanol, par la chaleur en présence d'un catalyseur chauffé à 500-550 (fraction 168-175) indique que le phényl. 1. propène. 1 constitue la plus grande partie du mélange.

Action du brome. — Traité par le brome en solution chloroformique, ce mélange donne un dibromure cristallisé fondant à 66, souillé de parties huileuses.

Action de SOCl² en présence de pyridine sur le phénylpropanol. — Nous avons également traité le phénylpropanol par le chlorure de thionyle dans les conditions suivantes :

L'alcool est dissous dans la pyridine, le ballon est plongé dans un mélange glace et sel et à l'aide d'une ampoule à brome, on introduit goutte à goutte le chlorure de thionyle. Nous avons ainsi mis en œuvre 30 gr. d'alcool, 20 gr. de pyridine, 25 gr. de SOCl². Il y a un vif dégagement de HCl et de SO². Après avoir introduit tout le chlorure de thionyle, le mélange est laissé pendant 2 heures à la température du laboratoire. On reprend par l'eau, on épuise à l'éther, la solution éthérée est successivement lavée à l'acide chlorhydrique dilué, puis au carbonate de soude.

Par distillation des produits, nous avons obtenu une première fraction 153°-173° qui rectifiée à nouveau donne un palier à

1. Tiffeneau, *Bull. Soc. Ch.* (1903), t. 29, p. 1157.

2. Perkin, *Chem. Soc.* (1877), vol. 32, p. 667.

455°-458°; une deuxième fraction 215°-222° qui correspond à un mélange de chlorure et d'alcool et une huile qui se décompose avec dégagement de SO^2 quand on essaie de la distiller.

Le point d'ébullition du carbure correspond à l'allylbenzène et le brome en solution chloroformique donne un dérivé dibromé liquide.

Spectres d'absorption. — Nous avons constaté que la courbe d'absorption dans l'ultra-violet du carbure obtenu en déshydratant le phénylpropanol par la chaleur se confond sensiblement avec celle du phényl. 1. propène 1. et que la courbe d'absorption du carbure obtenu par l'action du chlorure de thionyle se confond avec celle de l'allylbenzène.

Les courbes d'absorption dans l'ultra-violet ont été tracées en portant en abscisses les longueurs d'ondes et les fréquences V_{10}^{-12} , en ordonnées les logarithmes des coefficients d'absorption définis par la relation $I = I_0 10^{-\Sigma c d}$.

I_0 = intensité de la lumière qui pénètre dans la solution,

d = épaisseur de la couche de liquide traversé,

Σ = coefficient d'absorption,

c = concentration moléculaire

$$\text{d'où } \Sigma = \frac{1}{cd} \log \frac{I}{I_0}.$$

Lorsque le cliché indique un égal noircissement photographique du solvant et de la solution pour une raie déterminée, le rapport $\frac{I}{I_0}$ est égal au rapport $\frac{2\pi}{\alpha}$, α désignant l'angle d'ouverture du secteur tournant.

L'absorption des carbures a été étudiée sur des solutions dans l'alcool à 95° et à des concentrations variant de $\frac{1}{10}$ à $\frac{1}{10000}$ de molécule par litre.

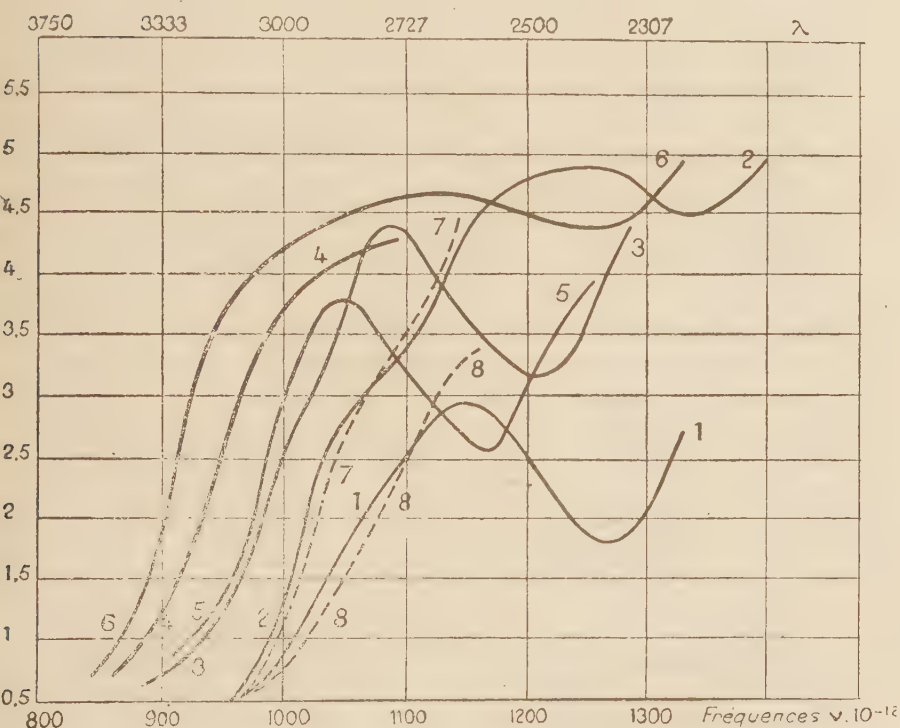
Les traits pleins représentent les courbes d'absorption des carbures obtenus par voie de synthèse, les traits pointillés les courbes d'absorption des carbures provenant de la déshydratation des alcools.

En résumé, le phénylpropanol déshydraté par la chaleur en

présence d'agglomérés de terres d'infusoires maintenus à 500° donne surtout du phényl. 1. propène. 1.



Traité par le chlorure de thionyle en présence de pyridine il donne principalement de l'allylbenzène.



1, allylbenzène; 2, isoallylbenzène; 3, estragol; 4, anéthol; 5, safrol; 6, isosafrol; 7 et 8, carbures provenant de la déshydratation du phénylpropanol par la chaleur et par le chlorure de thionyle.

Déshydratation du phénylbutanol



Nous avons effectué la déshydratation du phénylbutanol par l'action de la chaleur en présence de porosité chauffé :

1° A 250°-270° dans les conditions déjà décrites :

A la pression ordinaire et à cette température la majeure partie de l'alcool reste intacte.

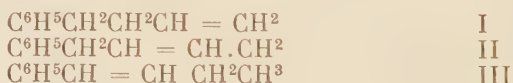
On obtient à partir de 15 gr. d'alcool, 2 gr. d'une fraction distillant à 203°-205° qui décolore l'eau de brome et 11 gr. d'alcool bouillant à 246°.

2° A 500°-520° sous 32 mm. l'alcool est sensiblement déshydraté, le produit de l'opération fractionné donne une première goutte distillant à 175°, la plus grande partie passe à 186°-192° ou à 76°-80° sous 15 mm. Cette fraction décolore instantanément l'eau de brome et par l'action du brome en solution chloroformique, on obtient assez facilement un dérivé bien cristallisé baignant dans une huile, fondant à 71°.

Le phénylbutanol en se déshydratant devrait donner le carbure allylique correspondant



ou un mélange de carbures I, II et III.



Nous avons effectué la synthèse de ces carbures :

a) *Le phényl. 1. butène. 3* est préparé en condensant le chlorure de benzylmagnésium avec le bromure d'allyle.



Il bout à 177°-178° (1) et donne par action du brome un dérivé dibromé liquide.

b) *Le phényl. 1. butène. 2* est obtenu par l'action de la pyridine sur l'éther chlorhydrique de l'alcool phényl. 1. butanol. 2. L'alcool phényl. 1. butanol. 2. $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CHOH}.\text{CH}^3.$

est préparé en faisant réagir l'iodure de méthylmagnésium sur l'aldéhyde phénylpropylique.



Il bout à 128-129 sous 16 mm. (1).

Traité par le chlorure de thionyle, il donne l'éther chlorhydrique mélangé à du carbure.

L'éther chlorhydrique chauffé au bain-marie en présence d'un excès de pyridine donne le carbure avec un faible rendement.



c) *Le phényl. 1. butène 1.* $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}^2.\text{CH}^3$ a été préparé en deshydratant par la chaleur en présence d'agglomérés de terres d'infusoires le phényl. 1. butylcarbinol (3) obtenu, soit par l'action du chlorure de propylmagnésium sur l'aldéhyde benzoïque, soit par réduction de la propylphénylcétone au moyen du sodium et de l'alcool.



La première méthode donne un carbure plus pur parce qu'il est difficile dans la deuxième méthode de séparer par distillation la cétone de l'alcool correspondant.

Il bout à 188°190° et il donne par l'action du brome en solution chloroformique presque instantanément un dérivé dibromé fondant à 70° (4).

Le point d'ébullition, l'action du brome, la comparaison des courbes d'absorption dans l'ultraviolet des carbures synthétiques et du carbure provenant de la déshydratation du phénylbutanol nous permettent de conclure, que les vapeurs de phénylbutanol passant sur des agglomérés de terre d'infusoires à 500° 550° se déshydratent, en donnant presque exclusivement le phényl. 1. butène. 1 dont la double liaison est le plus près du groupe phényle.

1. Klages, *B.*, 37 (1904), p. 2303.

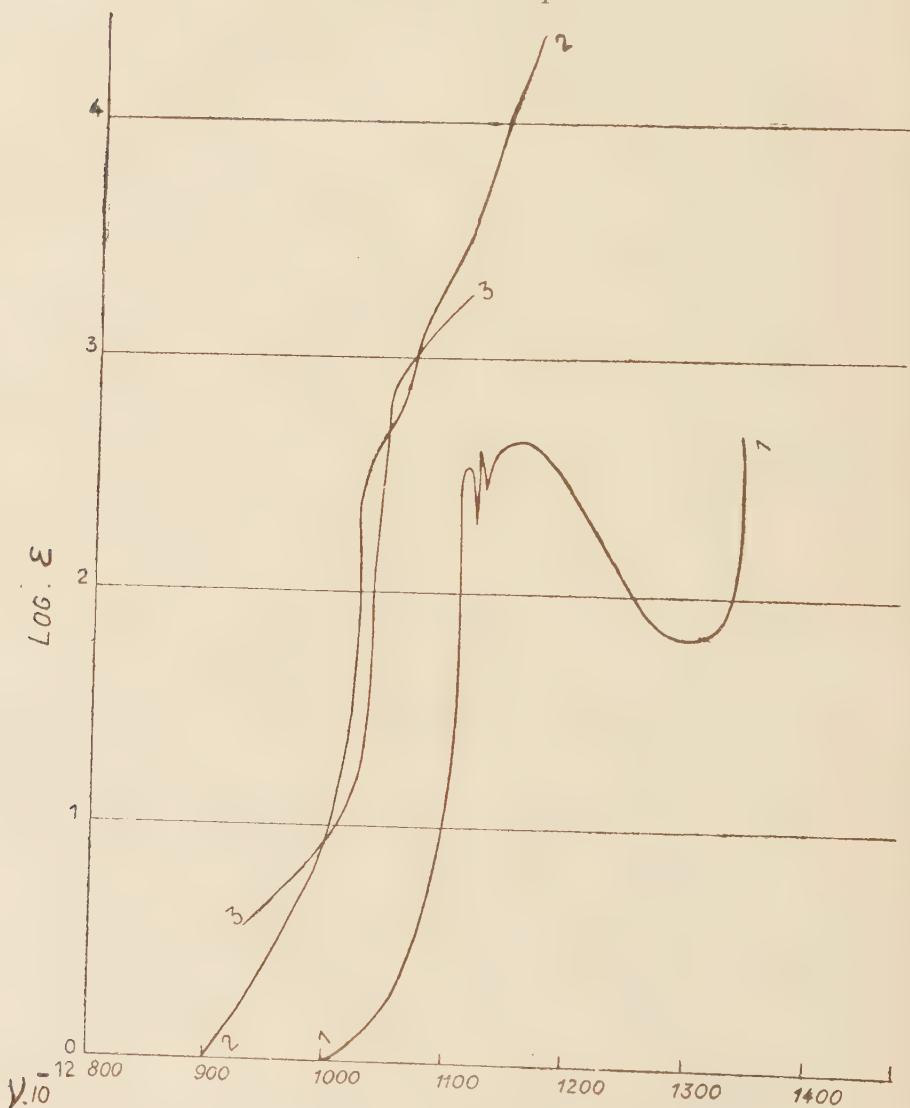
2. Klages (*loc. cit.*).

3. Mann, *Chem. Soc.*, pp. 59-886.

4. Perkin, *Chem. Soc.* (1877), vol. 32, p. 667.

Dans ce cas-là encore, le carbure le plus stable est celui dont la structure présente une double liaison conjuguée.

Courbes d'absorption.



1, phényl 1. butène 3. ; 2, phényl 1. butène 1. ; 3, carbure provenant de la déshydratation du phénylbutanol par la chaleur.

Isomérisation des carbures allyliques en carbures isoallyliques.

Poletz (1) a montré que sous l'influence de la potasse alcoolique et par chauffage de plusieurs heures les carbures allyliques s'isomérisent en carbures isoallyliques ; puis Eykmann (2) a établi que les carbures allyliques, en particulier l'estragol, le safrol, ont une dispersion et une réfraction normale tandis que les dérivés isoallylés possèdent une dispersion de grandeur anormale.

Klages (3) a utilisé la réfraction moléculaire pour caractériser les styrols. Récemment Auwers (4) a donné les indices de réfraction pour les raies d , α , β , γ , et il a ainsi montré que les carbures isoallyliques présentaient une exaltation sensible, ce qui est en concordance avec les faits déjà connus sur les propriétés des doubles liaisons conjuguées.

Nous avons isomérisé l'allylbenzène en propénylbenzène



l'estragol en anéthol :



le safrol en isosafrol :



en faisant passer deux et trois fois les vapeurs de ces carbures sur une colonne d'agglomérés de terre d'infusoires chauffés à 450°-500°.

L'isomérisation du safrol en isosafrol ne se fait pas avec un bon rendement, on observe une décomposition et la formation de produits résineux.

1. Poletz, *D. Ch. Ges.*, 17 (1884), 1940.

2. Eykmann, *D. Ch. Ges.*, 23 (1890), 855.

3. Klages, *D. Ch. Ges.*, 37 (1904), 2301.

4. Auwers, *D. C. G.*, 62, p. 693 (1929).

La transformation des dérivés allyliques en dérivés isoallyliques a été établie en identifiant les produits obtenus avec les mêmes produits obtenus par synthèse : comparaison des points d'ébullition, de l'action du brome et des mesures de leurs courbes d'absorption dans l'ultraviolet (courbes obtenues à partir des carbures synthétiques et des produits d'isomérisation).

Nous avons déjà exposé la préparation de l'allylbenzène et de l'isoallylbenzène, nous allons décrire la préparation de l'estragol et de l'anéthol.

Synthèse de l'estragol.

Le carbure est obtenu en condensant le bromure d'allyle avec le bromure d'anisylmagnésium.



Synthèse de l'anéthol.

La déshydratation de l'anisyléthylcarbinol :



donne l'anéthol.

L'alcool secondaire est obtenu en faisant réagir l'aldéhyde anisique sur le bromure d'éthylmagnésium ; la réaction est très vive. L'alcool obtenu se déshydrate facilement par simple distillation à la pression ordinaire ; même distillé sous une pression de 12 mm. ; il se déshydrate partiellement.

L'anéthol distille à 235° ou à 135°-136° sous 10 mm.

Nous avons constaté que les carbures isoallyliques (propénylbenzène, anéthol, isosafrol) ont la branche ascendante de leur courbe d'absorption située plus près du visible que celles des carbures isomères : allylbenzène, estragol, safrol. La présence d'une double liaison conjuguée dans la molécule du corps déplace donc la position des bandes d'absorption.

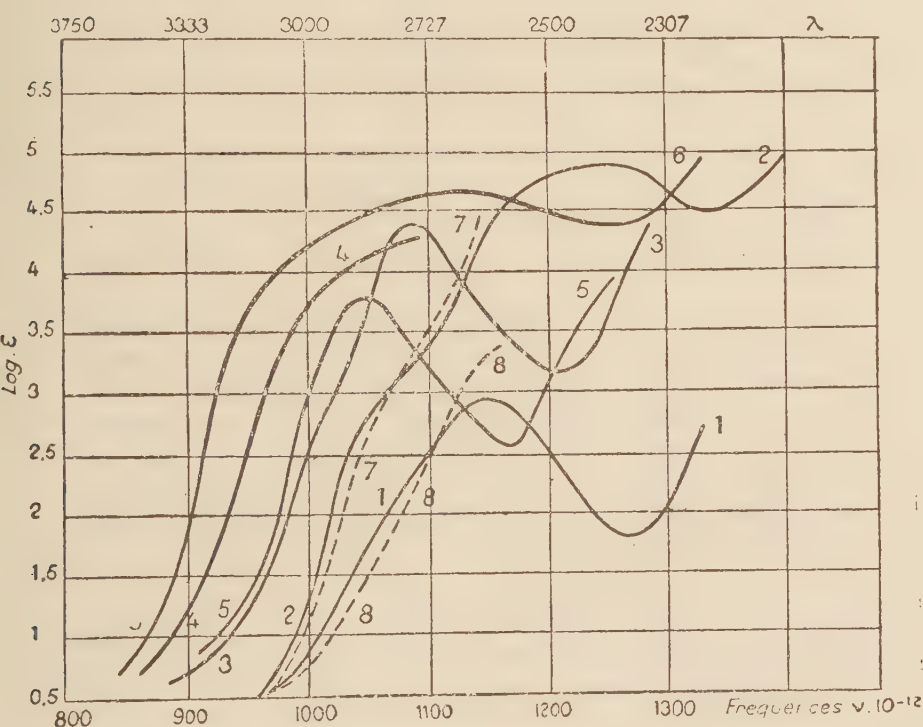
Ce fait vérifie la remarque faite par Mme Ramart (2) (lorsque

1. Tiffeneau, *loc. cit.*

2. Mme Ramart, *Comptes Rend.*, 186 (1928) p. 1301.

deux isomères peuvent se transformer l'un dans l'autre, l'isomère le plus stable à basse température est celui qui possède la branche ascendante de sa courbe d'absorption le plus près du visible) et il est en concordance avec les mesures thermométriques effectuées par Auwers, Roth et Eisenlohr (1) sur les dérivés du styrolène. Ces auteurs ont montré que la chaleur de combustion des composés à doubles liaisons conjuguées correspond à une énergie interne inférieure à celle des carbures isomères.

L'isomère le plus stable à basse température est donc le carbure isoallylique.



1. Auwers, Roth, Eisenlohr, *Ann. Lieb.*, 373 (1910), p. 267.

CHAPITRE II

Déshydratation du phényl.2.propanol.1.



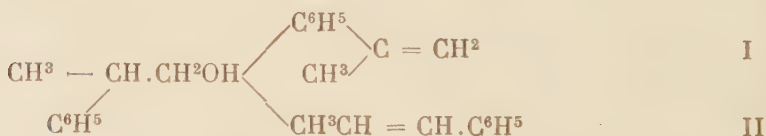
Le carbure obtenu se présente sous la forme d'un liquide incolore, assez mobile, distillant à 70°-74° sous 10 mm. et à 170-171° sous 760 mm. ; il est soluble dans les solvants usuels.

Analyses :

	I	II	Calculé pour	Trouvé	
			$\text{C}^{19}\text{H}^{10}$	I	II
Subst. .	0,1370	0,1074			
CO^2	0,4174	0,3580	C % = 91,52	91,4	91,0
H^2O	0,1309	0,0853	H % = 8,42	8,6	8,8

Action du brome. — Traité par le brome en solution chloroformique, ce carbure donne à côté d'une huile un dibromure cristallisé, fondant à 66°. Pour isoler et purifier ce dernier, les cristaux souillés d'huile ont été mis sur une plaque poreuse, puis purifiés par cristallisation.

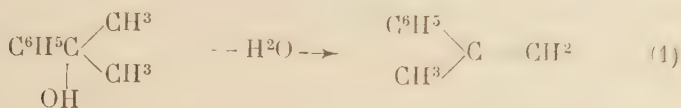
Nous pouvons envisager comme produit de déshydratation la formation soit de l'un, soit de l'autre, soit encore d'un mélange des deux carbures isomères.



Or, ces deux carbures sont connus ; l'un (I) donne un dibromure liquide et l'autre (II) un dibromure cristallisé fondant à 66°.

Nous avons fait la synthèse de ces deux carbures et de leur dibromure.

a) Le phényl 2 propène 1 est obtenu en déshydratant le phényl 2 propanol 2 (préparé par l'action de l'iodeure de méthyl magnésium sur l'acétophénone).



b) La synthèse du phényl. 1. propène. 1 a été décrite antérieurement (2).

Nous avons soumis l'un et l'autre de ces carbures à l'action du brome en solution chloroformique à 10 0/0, et nous avons obtenu avec le phényl.1.propène.1. un dibromure cristallisé fondant à 66° et avec le phényl.2.propène.1. un dérivé dibromé liquide.

Le dérivé cristallisé est identique à celui que nous obtenons en soumettant le produit de déshydratation du phényl.2.propanol 1 à l'action du brome ; le point de fusion du mélange de ces deux dibromures est le même que celui de chacun d'eux ($F^o = 66^o$) (3).

Oxydation. — Outre l'action du brome, nous avons cherché à établir la présence de deux carbures isomères dans le produit résultant de la déshydratation du méthylphénylpropanol en soumettant ce produit à l'oxydation par CrO^3 en milieu acétique.

Nous avons obtenu d'une part l'acide benzoïque identifié par son point de fusion et sa solubilité dans l'eau chaude, d'autre part de l'acétophénone caractérisée par sa semicarbazone fondant à 202°.

L'action du brome et l'oxydation du carbure nous montrent sans aucun doute possible que le phényl. 2. propanol. 1. se déshydrate en donnant naissance à un mélange de carbures isomères :

1. Tissier et Grignard, *Comptes Rendus* (1901), t. CXXXIX, p. 683.

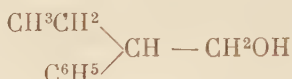
2. Voir page 51.

3. Perkin, *Chem. Soc.* (1877), t. 32, p. 667.



D'après la quantité de dibromure cristallisé obtenu par l'action du brome sur le mélange, et aussi d'après la quantité d'acide benzoïque formé par oxydation, nous pouvons encore dire que le carbure (II) se forme en quantité prépondérante.

Déshydratation du phényl. 2. butanol 1.



Le phényl. 2. butanol, 1. est déshydraté comme son homologue inférieur précédemment décrit.

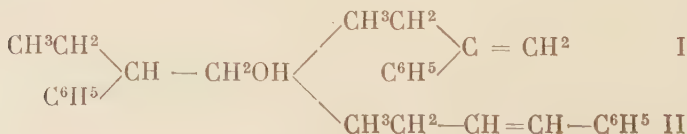
Le produit brut de la réaction contient une petite quantité d'alcool. Après plusieurs rectifications et en particulier une rectification sur du sodium pour le débarrasser de toute trace d'alcool, nous avons obtenu un liquide incolore, mobile, d'odeur peu agréable, distillant à 78°-80° sous 15 mm.

Analyses :

	I	II		Trouvé	
Subst...	0,1703	0,1639	Calculé pour C ¹⁰ H ¹²	I	II
CO ²	0,5625	0,4955	C % = 90,9	90,1	90,7
H ² O....	0,1395	0,1646	H % = 9,09	9,07	9,1

Action du brome. — Ce carbure donne par l'action du brome un dérivé cristallisé baignant dans une huile. Les cristaux séchés sur une assiette poreuse puis purifiés par cristallisation fondent à 71°.

Dans ce cas encore, nous pouvons envisager, que par déshydratation, le phényl. 2. butanol. 1. peut fournir l'un des carbures I et II ou un mélange des 2 carbures.



Perkin (1) assigne au dibromure du phényl.1. butène .1. un point de fusion de 70°.

Le phényl.1. butène.1. déjà décrit traité par le brome en solution chloroformique donne presque instantanément un dibromure cristallisé ; celui-ci purifié par cristallisation dans l'alcool donne des cristaux fondant à 70°. Ce dibromure est identique au dibromure obtenu précédemment.

Oxydation. — L'oxydation de ce carbure au moyen de CrO^3 en solution acétique donne :

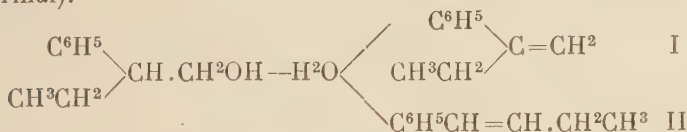
1° Par neutralisation des eaux alcalines de lavage, de l'acide benzoïque ;

2° La portion neutre fournit à la distillation 2 fractions.

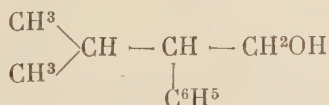
La première jusqu'à 90° décolore instantanément le brome ; elle est constituée par du carbure non oxydé.

La deuxième distillant de 110° à 140° sous 30 mm. est formée d'un mélange de carbure et d'un produit distillant à une température plus élevée.

Néanmoins, il ne nous a pas été possible de mettre en évidence la présence d'éthylphénylcétone dans ce mélange. Cependant l'action du brome donnant à côté du dibromure cristallisé un produit liquide, nous pensons avoir à côté du carbure II qui se fait en presque totalité, un peu du carbure I (carbure normal).



Déshydratation du méthyl. 3. phényl. 2. butanol 1.



La déshydratation de cet alcool a été faite comme celle des homologues inférieurs. Le carbure obtenu distille à 79°.80° sous 15 mm. On l'obtient avec un rendement théorique. C'est

1. Perkin, *Chem. Soc.*, 1877, vol. 32-667.

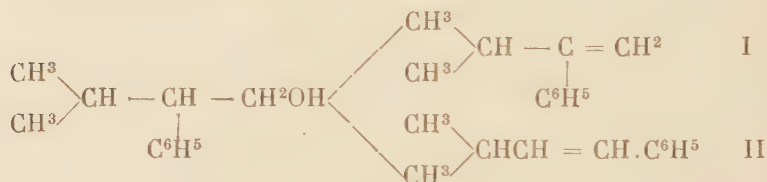
liquide mobile, incolore, d'odeur agréable, soluble dans la plupart des solvants organiques.

Analyses :

	I	II		Trouvé	
Subst...	0,1761	0,1405	Calculé pour C ¹¹ H ¹⁴	I	II
CO ²	0,5801	0,4665	C % = 90,41	90,49	90,5
HO ²	0,1473	0,1148	H % = 9,58	9,5	9,07

Action du brome. — Ce carbure traité par du brome en solution chloroformique ou même directement par du brome donne exclusivement un dérivé cristallisé fondant à 128°.

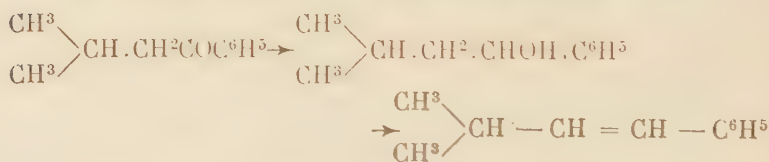
La déshydratation du méthyl.3. phényl. 2. butanol.1. peut donner deux carbures :



ou un mélange des 2 carbures isomères.

Le carbure II donne un dérivé dibromé fusible à 128° (1).

Nous avons reproduit par voie synthétique ce dernier carbure en déshydratant l'alcool provenant de la réduction de l'isobutylphénylcétone par le sodium et l'alcool absolu (2).



Le phényl.1.méthyl.3. butène.1.bout à 98°-100° sous 30 mm. Il donne un dérivé dibromé fondant à 128°, identique au dibromure obtenu précédemment.

Oxydation. — L'oxydation chromique en solution acétique du carbure provenant de la déshydratation du méthyl. 3. phé-

1. Klages, B. 37, 2316 ; Tiffeneau, C. R., t. CXXI, p. 649 (1906).

2. Grignard, C. R., t. CXXXVIII, p. 1323 (1900).

nyl 2 butanol 1 donne de l'acide benzoïque et de l'acide isobutyrique.

Nous avons caractérisé l'acide benzoïque par son point de fusion ; l'acide isobutyrique par son amide.

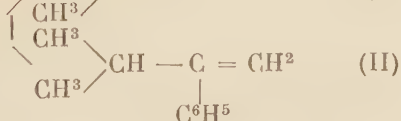
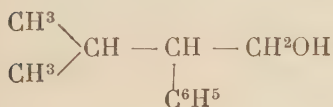
La portion neutre rectifiée donne une première fraction 189°-190° correspondant au carbure non oxydé, une deuxième 210°-220°, très peu importante (à peine 1 gr. à partir de 10 gr. de carbure) cette dernière fraction devrait correspondre à l'isopropylphénylcétone.

Nous avons cherché à caractériser la présence de cette cétone par son oxime, mais nous n'avons pas obtenu de dérivé cristallisé. Cela tient à ce que cette fraction contient seulement une très petite quantité de cétone mélangée à du carbure.

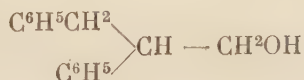
L'oxime dans ces conditions ne cristallise pas.

Nous pouvons cependant tirer une conclusion en ce qui concerne la déshydratation du méthyl. 3. phényl. 2. butanol. 1.

Il résulte de l'action du brome et de l'oxydation du carbure que, en perdant une molécule d'eau, cet alcool donne presque exclusivement le carbure de transposition (I) à côté d'une très petite quantité de carbure normal (II).



Déshydratation du diphenyl 2.3 propanol 1.



Le diphenyl 2.3 propanol 1 a été déshydraté, par l'action de la chaleur en présence d'agglomérés de terres d'infusoires, en le distillant sous pression réduite.

Le carbure obtenu bout à 164°-166° sous 14 mm.

C'est un liquide incolore, mobile ; soumis à un refroidissement énergique, il ne cristallise pas. Il est très soluble dans les solvants organiques.

Analyse :

Substance.....	0,1142	Calculé pour C ¹⁵ H ¹⁴	Trouvé
CO ²	0,3875	C % = 92,78	92,5
H ² O.....	0,0785	H % = 7,2	7,5

Action du brome. — Le brome en solution chloroformique est instantanément décoloré.

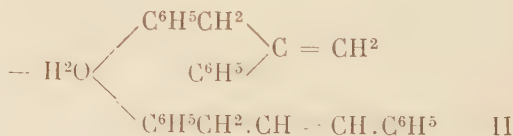
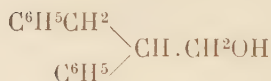
On ajoute goutte à goutte une solution chloroformique de brome à 10 % dans le carbure. On arrête l'introduction du brome au moment où la solution se colore à nouveau.

Par évaporation du solvant, le dérivé bromé se dépose.

On obtient presque la quantité correspondante de dérivé dibromé du carbure de transposition ; néanmoins, il se forme aussi, mais en très petite quantité, dérivé dibromé du carbure normal.

Le mélange des dibromures est mis sur une assiette poreuse, on obtient alors de fines paillettes blanches, fondant à 112°.

Par déshydratation, il peut se faire aussi l'un et l'autre des carbures ou encore un mélange des deux.



Le carbure II (1) est signalé dans la littérature. Il est décrit comme étant un corps cristallisé fondant à 57°.

Nous avons préparé ce carbure par voie synthétique.

1. Sudboroug, *Chem. Soc.*, 71, 224.

Synthèse du diphényl 1.3, propène. — 1° Pour effectuer la synthèse de ce carbure, nous avons d'abord cherché à préparer le diphényl 1.3 propanol. $2\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2.\text{CHOH}.\text{C}^6\text{H}^5$ (1), en faisant agir le chlorure de benzyl-magnésium sur l'aldéhyde benzoïque. La réaction est extrêmement vive et l'on n'obtient cependant qu'avec un très faible rendement l'alcool cherché.

2° Un deuxième essai par une autre voie a été plus satisfaisant. Nous avons réduit par le sodium et l'alcool la dibenzylcétone, l'alcool se forme avec un rendement théorique.

Le diphényl 1.3 propanol. 2. est déshydraté par la chaleur en présence d'agglomérés de terres d'infusoires. Cette déshydratation catalytique étant faite par distillation de l'alcool sous pression réduite.

Il donne un carbure bouillant à $165^{\circ}\text{--}166^{\circ}$ sous 14 mm. (2).

Préparation du dibromure $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2\text{CHBrCHBrC}^6\text{H}^5$.

Ce dérivé se forme très facilement par l'action du brome en solution chloroformique. La décoloration est instantanée.

On ajoute à 2 gr. de carbure une solution chloroformique de brome à 10 % jusqu'au moment où le carbure se colore à nouveau. Par évaporation du solvant, il se forme le dérivé dibromé.

Celui-ci est essoré et purifié par cristallisation dans l'alcool. On obtient alors de fines aiguilles blanches, brillantes, fondant à 112° au bloc Maquenne.

Analyse :

Dosage de Br :

Substance...	0,1130	Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{14}\text{Br}^2$	Trouvé
$\text{NO}^2\text{Ag N}/10 = 6,3$		45,1 %	44,6 %

Le point de fusion du mélange de ce dérivé dibromé avec celui du dérivé dibromé obtenu à partir du carbure de déshydratation du diphényl 2.3 propanol 1 est de 112° . Le diphényl

1. Francis Perkin, *Chem., Soc.*, 75, 869.

2. Bogdanowski, *Berichte*, 25, 1275.

2.3 propanol. 1 donne donc le carbure de transposition en perdant une molécule d'eau.

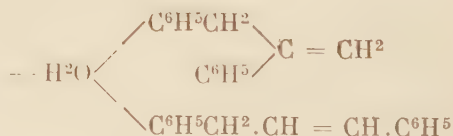
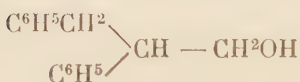
Oxydation. — Le carbure provenant de la déshydratation du diphenyl. 1.2. propanol. 1. est oxydé par CrO^3 . L'oxydation doit donner de l'acide benzoïque et de l'acide phénylacétique, si l'alcool se déshydrate en donnant le carbure symétrique ou carbure de transposition, ou bien de la désoxybenzoïne si le produit de la déshydratation contient le carbure (I).

Nous avons oxydé 6 gr. de carbure et nous avons obtenu un mélange d'acide benzoïque et d'acide phénylacétique. Mais nous n'avons pu déceler la présence de désoxybenzoïne.

La distillation du produit neutre montre qu'il reste du carbure non oxydé. Nous obtenons une seule fraction passant à 165° - 167° sous 15 mm. correspondant au carbure et quelques résines.

L'action du brome et l'oxydation du carbure nous permettent de conclure que le diphenyl 2.3 propanol 1 en se déshydratant donne un mélange de deux carbures isomères.

La presque totalité du mélange est formée par du carbure symétrique, le diphenyl 1.3 propène. 1 ou carbure de transposition.



Ces résultats sont conformes à ceux des expériences précédentes.

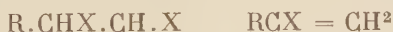
*Action de l'amidure de sodium,
sur quelques éthers bromhydriques précédemment décrits.*

On sait que l'amidure de sodium introduit en chimie organique surtout par Haller(1) et ses élèves, remplace dans un grand nombre de réactions le sodium, et dans certains cas réagit comme la potasse. C'est ainsi que MM. Meunier et Desparmiets ont montré que si l'on fait tomber du bromure d'éthylène sur de l'amidure pulvérisé chauffé au bain-marie, il y a départ de 2 molécules d'acide bromhydrique, formation d'ammoniaque et d'acétylène.

Chablay (2) a proposé comme mode de synthèse des carbures éthyléniques l'action de l'amidure sur les dérivés monohalogénés des carbures saturés.

Picon (3) a observé qu'à 80° en suspension dans le benzène l'amidure peut soder certains carbures acétyléniques vrais.

Puis récemment M. Bourguel (4) a montré que l'on peut obtenir les carbures acétyléniques vrais par l'action de NaNH^2 sur les dérivés 1. 2, halogénés ou éthyléniques :



et que d'autre part l'action de NaNH^2 transforme facilement et avec de bons rendements les acétyléniques bisubstitués en acétyléniques vrais.

Nous avons étudié l'action de l'amidure de sodium sur les éthers bromhydriques des α phényl α lcoyléthanols. Nous avons constaté que NaNH^2 leur enlève une molécule d'HBr, il se dégage de l'ammoniaque, il se forme du bromure de sodium et presque

1. Haller, *Synthèse au moyen de l'amidure de sodium*, *Bull.*, t. 32, 1062 (1922).

2. Chablay, Thèse de Doctorat. Paris, 1913.

3. Picon, *Bull. Soc. Chim.*, 1921, t. 29, p. 709.

4. Bourguel, *Comptes rendus* (1923), t. 176, p. 751 ; *Bull. Soc. Chim.* (1924), t. 35, p. 481.

exclusivement le carbure symétrique résultant d'une transposition intramoléculaire par migration d'un radical.



L'opération se fait avec de l'amidure en suspension dans un solvant et en ajoutant en une fois l'éther bromhydrique. Nous avons fait successivement plusieurs essais pour déterminer quel solvant donnerait le meilleur résultat; dans le benzène, l'éther bromhydrique reste intact même après un chauffage prolongé; dans le toluène le carbure formé contient une forte proportion de dérivé halogéné; dans le xylène, la réaction est terminée après 5 heures de chauffage au bain de sable. Nous avons donc choisi le xylène.

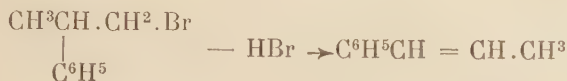
*Action de l'amidure de sodium
sur le phényl. 2. bromo. 1. propane.*

20 gr. d'éther bromhydrique ont été ajoutés dans du xylène contenant en suspension 4,9 gr. d'amidure de sodium finement pulvérisé. Le mélange a été maintenu pendant 5 heures à l'ébullition et agité de temps en temps. On observe la formation d'un précipité blanc de bromure de sodium, un dégagement d'ammoniaque. L'opération terminée, le produit est versé dans de l'eau avec précaution (nous avons mis un léger excès d'amidure), la solution xylénique décantée, séchée, fractionnée. Le xylène distille d'abord puis le carbure; nous avons fait un premier fractionnement 150°-175°. Cette fraction redistillée avec soin ne donne que quelques gouttes de carbure bouillant entre 160°-165°. Le liquide distille en majeure partie vers 168°-170° et traité par le brome en solution chloroformique il donne un dérivé dibromé cristallisé fondant à 60°.

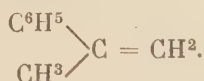
Or le phényl. 2. propène. 1. bout à 160°-161° et fournit un dérivé dibromé liquide; le phényl. 1. propène. 1. bout à 170°-

171° et donne un dérivé dibromé cristallisé fondant à 60°. Nous avons fait la synthèse de ces carbures et de leur dibromure (1).

Le point d'ébullition et l'action du brome sur le carbure provenant de l'action de NaNH_2 sur le phényl. 2. bromo. 1. propane nous permettent de conclure qu'il se forme presque exclusivement le phényl. 1. propène. 1.



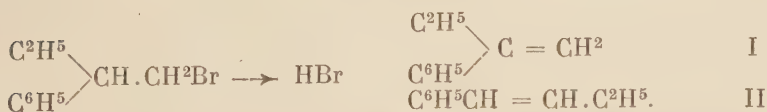
à côté d'une très faible proportion de :



*Action de l'amidure de sodium
sur le phényl. 2. bromo. 1. butane.*

21 gr. de phényl. 2. bromo. 1. butane sont chauffés au bain de sable pendant 6 heures dans du xylène contenant en suspension 4,3 gr. d'amidure de sodium finement pulvérisé. Après le traitement habituel on fractionne soigneusement le résidu, la majeure partie du produit bout à 187°-192°, il ne distille que quelques gouttes entre 176°-185°. La fraction entre 187°-192° redistillé sur sodium, bout à 188°-190°; traitée par le brome en solution chloroformique, elle donne un dérivé dibromé cristallisé fondant à 70°.

Or le phényl. 2. bromo. 1. butane en perdant une molécule de HBr peut donner deux carbures isomères ou un mélange des deux.



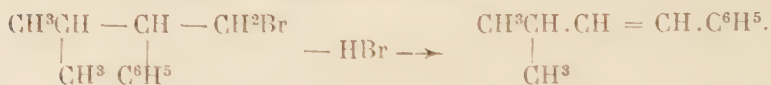
1. Voir p. 51.

Le phényl.1. butène.1. bout à 180°-189° et donne un dérivé dibromé cristallisé fondant à 70° (1).

Donc par l'action de l'amidure de sodium, le phényl.2. bromo.1. butane perd une molécule de HBr et donne en quantité prépondérante le phényl.1. butène.1. à côté d'une faible quantité de phényl.2. butène.2.

Action de NaNH² sur le méthyl.3. phényl.2. bromo.1.butane.

L'action de l'amidure de sodium sur le méthyl.3. phényl.2. bromo.1. butane se manifeste d'une façon analogue à celles que nous avons observé dans le cas des homologues inférieurs. Il se forme presque uniquement le méthyl.3. phényl.1. butène.1.



ayant le même point d'ébullition que le carbure synthétique déjà décrit (2) et donnant comme ce dernier un dibromure cristallisé fondant à 122°.

Action de l'amidure de sodium sur le bromure de phénylpropyle.

a) En milieu xylénique : le bromure de phénylpropyle résiste à l'action de l'amidure de sodium.

b) Au sein du diphenylméthane, choisi par suite de son poids d'ébullition sensiblement plus élevé que celui du xylène, le bromure de phénylpropyle perd son halogène et l'on obtient non plus le carbure résultant de la perte d'une molécule d'acide bromhydrique, mais un corps cristallisé fondant mal, qui contient de l'azote et que nous pensons être un mélange d'amine

1. Voir page 55.

2. Voir page 64.

secondaire et d'amine tertiaire, riche en amine tertiaire ainsi que le montre le dosage d'halogène fait sur le bromhydrate.

Dosage de Br. :

Substance 0,1900 Trouvé Calculé pour $C^{27}H^{34}NBr$ pour $C^{18}H^{24}BrN$

$NO^3Ag \frac{N}{10}$	3,0	9,7	9,4	12,2
-----------------------	-----	-----	-----	------

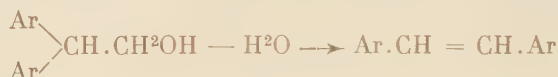
Ce résultat est assez curieux. Tandis que l'amidure de sodium enlève aux α alcoyl α phényléthanolés une molécule de HBr et donne un carbure éthylénique, ce même réactif transforme ici en amine, le bromure à chaîne normale. L'amine primaire préalablement formée réagit sur une deuxième. puis sur une troisième molécule de bromure et l'on obtient finalement un mélange d'amine secondaire et d'amine tertiaire.

Si l'on remplace l'amidure de sodium par la pyridine ou la quinoléine, on n'obtient pas, non plus, le carbure éthylénique. Le bromure de phénylpropyle chauffé à reflux, au bain de sable en présence de pyridine fraîchement distillée, ou de quinoléine, se résinifie entièrement.

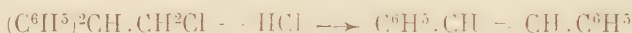
CHAPITRE III

Étude de la déshydratation des α, α diaryléthanols.

Les diaryléthanols se déshydratent en ne donnant sensiblement qu'un seul carbure : le carbure de transposition.



Cette transposition est à rapprocher de celle qui a été observée par Hepp (1) dans le cas du diphenylchloroéthane : par élimination d'une molécule de HCl, ce dérivé chloré donne le stilbène.



Ces alcools ont été déshydratés au moyen de l'anhydride phosphorique. Nous avons opéré de la façon suivante :

On mélange l'alcool avec du benzène sec et de l'anhydride phosphorique en excès. On distille le mélange d'abord à la pression ordinaire, puis lorsque le benzène est chassé, on continue la distillation sous pression réduite.

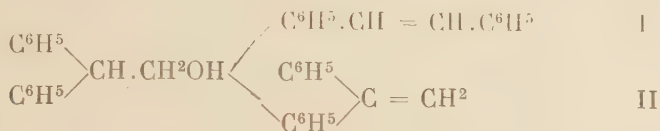
Déshydratation du diphenyl. 2 2 éthanol $(\text{C}^6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$.

On recueille à la distillation un produit bouillant à 170°-175° sous 20 mm. et se prenant en masse dans le ballon récepteur.

Après une cristallisation dans l'alcool bouillant, il se dépose par refroidissement lent de la solution des cristaux qui fondent à 122°-123°.

1. Hepp, *Berichte D. Chem. Ges.*, t. VI, 1874, p. 1409.

Nous pouvons également prévoir la formation de deux carbures isomères :



Or, ces deux carbures sont connus ; le carbure I est le stilbène, il fond à 123°.

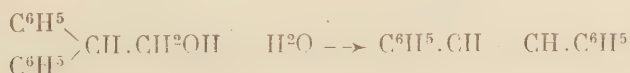
Le carbure II, le diphenyléthylène dissymétrique est liquide ; il bout à 270° à la pression ordinaire.

Nous avons préparé le stilbène en condensant le chlorure de benzylmagnésium et l'aldéhyde benzoïque et en déshydratant le benzylphénylcarbinol ainsi obtenu :

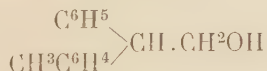


Le stilbène ainsi préparé a été identifié avec le carbure résultant de la déshydratation du diphenyl 2.2 éthanol. Le point de fusion du mélange de ces deux carbures est identique à celui de chacun de ces carbures.

Le diphenyl. 2.2 éthanol, donne en perdant une molécule d'eau, sensiblement qu'un seul carbure, le carbure symétrique ou carbure de transposition, et non pas un mélange de carbures isomères comme nous l'avons observé dans les cas précédents.



Déshydratation du p. tolyl. 1. phényl. 2. éthanol

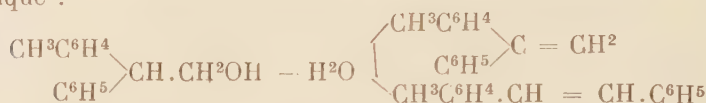


Le p-tolylphényl 2.2 éthanol a donné par déshydratation un carbure distillant à 170°-175° sous 11 mm.

Ce carbure est très soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool à froid. Il est soluble dans l'alcool bouillant d'où il cristallise par refroidissement.

Il fond à 119°-120°.

Les deux carbures susceptibles de se former sont : le p-tolylphényléthylène dissymétrique et le p-tolylphényléthylène symétrique :



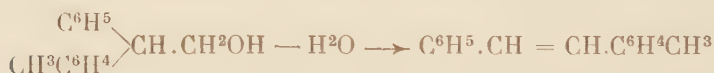
Le carbure fondant à 119°-120° a été identifié avec le p-tolylphényl 1.2 éthylène 1 que nous avons obtenu en déshydratant le p-tolyl 1 phényl 2 éthanol (1).

Cet alcool avait déjà été préparé, mais d'une manière différente. Nous l'avons obtenu en faisant agir le chlorure de benzyle magnésium sur l'aldéhyde paratoluidique

Le carbure qui en dérive par déshydratation bout à 175°-180° sous 17 mm. Il cristallise dans l'alcool en donnant de fines aiguilles fondant à 119°-120°.

Le carbure provenant de la déshydratation du p-tolylphényl 1.1 éthanol et ce dernier carbure ont le même point de fusion et le mélange des deux carbures fond également à 120°.

Le p-tolylphényléthanol donne donc un seul carbure en perdant les éléments de l'eau, le p-tolylphényléthylène symétrique.



Dans ce cas encore, le carbure isomère normal, le p-tolylphényléthylène dissymétrique, s'il se forme, se fait en si petite quantité que nous ne pouvons pas le déceler.

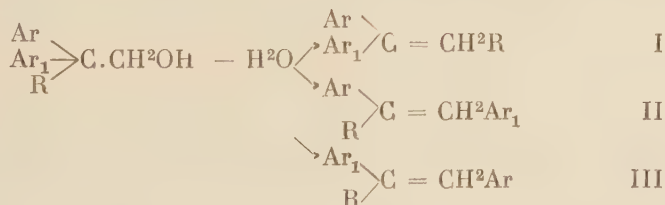
1. Mann, *Ber.*, 14-1646.

CHAPITRE IV

Déshydratation des alcoyldiaryléthanol.

Si la déshydratation des alcools précédents entraînant la formation d'un carbure éthylénique n'est pas nécessairement accompagnée d'une transposition, il n'en est pas de même pour les alcoyldiaryléthanol ; pour ces derniers, le changement de structure est une nécessité.

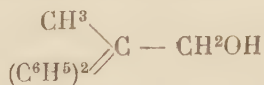
Dans cette série, l'étude des carbures obtenus permet de déterminer quels sont les radicaux qui ont subi la migration, et de comparer leur aptitude migratrice dans des conditions bien déterminées. On peut envisager la formation des carbures suivants :



Nous avons pu établir la structure des carbures provenant de la déshydratation du diphenyl 2.2 propanol 1 et du triphenyl 2.2.3 propanol 1.

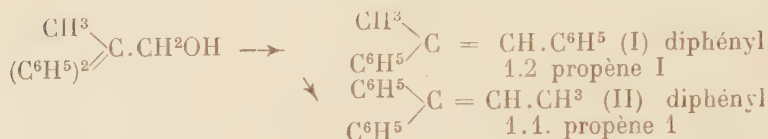
Dans l'un et l'autre cas, nous avons constaté que lors de la déshydratation de ces alcools au moyen de l'anhydride phosphorique, c'est la transposition phénylique qui se fait presque exclusivement.

Déshydratation du diphenyl 2.2 propanol 1



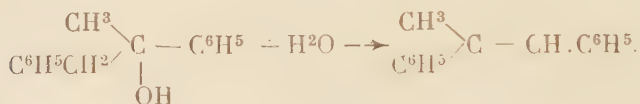
Distillé sous pression réduite en présence de P_2O_5 cet alcool se déshydrate. Il bout à 164° - 166° sous 14 mm. et cristallise par refroidissement. Après deux cristallisations dans l'alcool, le point de fusion reste le même : 76° . Nous ne sommes pas parvenus à l'élever.

Nous pouvions envisager pour notre carbure la constitution de l'un ou l'autre des carbures suivants :



Ces deux carbures sont connus, le carbure (I) fond à 82° - 83° . Le carbure (II) fond à 52° .

Nous avons fait la synthèse du carbure I en faisant agir le chlorure de benzyle magnésium sur l'acétophénone en déshydratant l'alcool tertiaire ainsi obtenu par l'anhydride phosphorique.



Le diphenyl.2.3 propène 2 bout à 162° - 165° sous 13 mm. il cristallise dans l'alcool en paillettes blanches brillantes. Il fond à 82° - 83° .

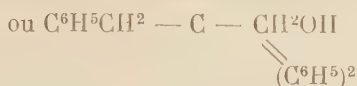
En mélangeant les cristaux de ce carbure avec ceux du carbure provenant de la déshydratation du diphenyl 2,2 propanol 1, le point de fusion du mélange 78° - 79° est plus élevé que celui du carbure de déshydratation 76° . Nous en concluons que ce dernier est accompagné d'une impureté dont nous n'avons pu le débarrasser et qui abaisse son point de fusion.

Le diphenyl 2.2 propanol 1 a donc donné par déshydratation le diphenyl 2.3 propène 2. On peut exprimer la réaction de la façon suivante :

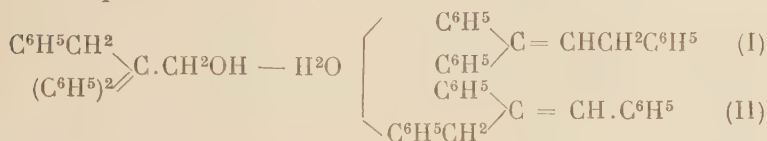


c'est donc le radical phényl qui émigre dans les conditions de l'expérience où nous nous sommes placés.

Déshydratation du triphényl 2 2.3 propanol 1



Par déshydratation cet alcool peut donner deux carbures suivant que c'est le radical phényle ou le radical benzyle qui subit la transposition.



Les deux carbures (I) et (II) sont signalés dans la littérature, le triphényl.1.2.3. propène.1. qui fond à 87° a été préparé par Bakunin (4).

Le triphényl 1.2.3 propène. 1. a été décrit par Klages et Heilmann (2) et par Orekoff (3) comme fondant à 63°.

Le triphényl 2.2.3 propanol.1. traité par P_2O_5 donne un corps qui dans une première distillation passe de 225° à 230° sous 17 mm. ; il est huileux, trouble. Une deuxième rectification donne une huile limpide très légèrement colorée bouillant à 220° - 222° sous 12 mm. ; la plus grande partie de cette huile cristallise dans un mélange éther-ligroïne en fines aiguilles blanches, brillantes, fondant à 63° .

La portion huileuse qui existe en faible quantité, abandonnée cristallise peu à peu sans se prendre entièrement en masse ; mise sur une plaque poreuse, elle donne finalement des cristaux fondant à 89°.

Analyse des cristaux fondant à 89° :

Subst....	0,1340	0,1730	Calculé pour C ¹² H ¹⁸	Trouvé	
CO ²	0,4623	0,5937	C % = 93,33	I 94,0	II 95,53
H ² O.....	0,0718	0,1038	H % = 6,66	5,95	6,67

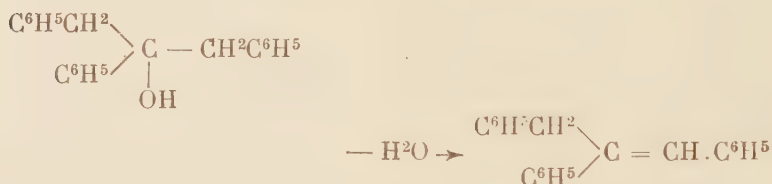
1. Bakunin, *Gaz. Italiana*, 30 (1910), p. 340, *Centralblatt*, 1 (1910), 333.
2. Klages et Heilmann, *Ber. D. C. G.* (1904), p. 1447.
3. Orekoff, *Ber. D. C. G.* (1914), 47, p. 89.

Analyse des cristaux fondant à 63° :

Substance.....	0,1520	Calculé pour C ²¹ H ¹⁸	Trouvé
CO ²	0,4531	C % = 93,33	93,2
HO ²	0,0916	H % = 6,66	6,7

Le triphényl. 2.2.3 propanol 1 traité par P²O⁵ donne donc naissance à un mélange de deux carbures isomères, l'un fondant à 63° et l'autre fondant à 89°, ce dernier se formant en très petite quantité.

Synthèse du triphényl 1.2.3 propène 1. — Nous avons préparé le triphényl 1.2.3 propène 1 afin de pouvoir l'identifier avec notre carbure fondant à 63°. Pour cela, nous avons préparé et déshydraté le triphényl 1.2.3 carbinol :



On obtient cet alcool en faisant agir le chlorure de benzyl magnésium sur la désoxybenzoïne.

Il cristallise dans l'alcool éthylique et fond à 86° 87°.

Klages et Heilmann (1) l'ont obtenu par une autre méthode en traitant le benzoate d'éthyle par le chlorure de benzyl magnésium et ces savants indiquent le même point de fusion.

Orekoff (2) a déshydraté cet alcool par l'acide sulfurique et a obtenu le triphényl 1.2.3 propène 1 fondant à 63°.

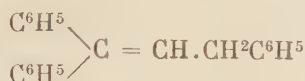
De notre côté, nous avons déshydraté le dibenzylphényl carbinol par P²O⁵ et nous avons obtenu un carbure fondant à 63°. Le point de fusion du mélange du carbure ainsi obtenu, et du carbure provenant de la déshydratation du triphényl 2.2.3 propanol 1 est le même que celui de chacun de ces deux carbures.

1 Klages et Heilmann, *loc. cit.*

2. Orekoff, *Ber. D. C. G.*, 47 (1914), p. 89.

3. Kipping, *Chem. Soc.*, 65, 496 (1894).

Synthèse du triphényl 1.1.3 propène 1.



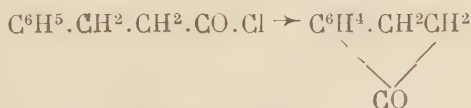
Premier essai de préparation. — Nous pensions obtenir le triphényl 1.1.3 propène en déshydratant le triphényl 1.1.3 propanol. 1. préparé lui-même en faisant agir le bromure de phénylmagnésium sur la benzylacétophénone.

Nous avons cherché à préparer la benzylacétophénone en condensant le chlorure de l'acide hydrocinnamique avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium selon la méthode classique. Mais au lieu d'obtenir cette cétone, nous avons isolé un corps fondant à 40° et qui bout à 128°-130° sous 14 mm. et auquel l'analyse assigne comme formule brute C⁹H⁸O, tandis que la benzylacétophénone fond à 73° et bout à 191° sous 11 mm.

Analyse :

Substance.....	0,1817	Calculé pour C ²¹ H ²⁰ O	Trouvé
CO ²	0,5808	C % = 87,4	87,6
H ² O.....	0,1131	H % = 6,9	7,0

Sous l'influence du chlorure d'aluminium en solution benzénique, le chlorure d'hydrocinnamyle se cyclise et donne l'indanone (1).



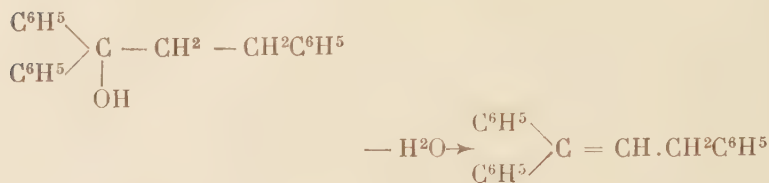
Après un tel résultat nous nous sommes adressés à une autre méthode.

Deuxième essai de préparation du triphényl 1. 1. 3. propène 1. — Bakunin (2) a obtenu ce carbure en déshydratant par P²O⁵ le triphényl 1. 1. 3 propanol 1. Il préparait l'alcool en soumettant à l'action de la lumière solaire l'éthylbenzène et

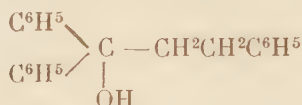
1. Haller et Bauer, *Ann. Phys. Ch.* [9], t. XVI (1924), p. 341.

2. Bakunin, *loc. cit.*

l'acétophénone. Il se formait, dans ces conditions, à côté de la benzopinacone le triphényl 1. 1. 3 propanol 1. Celui-ci donne par l'action de P^2O^5 le triphényl 1. 1. 3 propène 1.



Bakunin assigne au carbure un point de fusion de 87° - 89° .

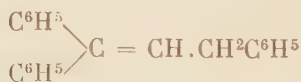


Nous avons préparé le triphényl 1. 1. 3 propanol 1 en faisant agir le bromure de phénylmagnésium sur le γ phénylpropionate d'éthyle. On obtient ainsi un corps qui cristallise dans l'alcool en donnant des aiguilles blanches fondant à 87° .

Analyse :

Substance.....	0,4807	Calculé pour $\text{C}^{21}\text{H}^{20}\text{O}$	Trouvé
CO^2	0,5808	C % = 87,4	87,65
H^2O	0,4139	H % = 6,9	7,5

Triphényl 1.3.3. propène 2.



Nous avons essayé de déshydrater le triphényl 1. 1. 3 propanol précédemment obtenu :

1° Par P^2O^5 en chauffant l'alcool au sein du benzène anhydre pendant une demi-heure à reflux à 100° et en distillant ensuite le produit brut de la réaction sous pression réduite ;

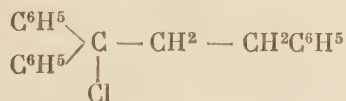
2° Au moyen d'une solution d'acide acétique cristallisable saturée d'acide bromhydrique.

Dans les deux cas, nous n'avons pas obtenu le corps cherché, ni le point de fusion ($F = 38^{\circ}$), ni l'analyse ne correspondent à ceux du carbure.

Analyse :

Substance.....	0,1137	Calculé pour $C^{21}H^{18}$	Trouvé
CO^2	0,3575	C % = 93,33	85,0
H^2O	0,0657	H % = 6,66	6,42

Devant cet insuccès nous avons cherché à enlever une molécule d'acide chlorhydrique au triphényl 1. 1. 3 propane



au moyen de la pyridine.

Le triphényl 1. 1. 3 chloro. 1. propane a été préparé par action de $SOCl^2$ à froid sur le triphénylpropanol fondant à 86° - 87° .

Dans un ballon contenant le triphényl 1. 1. 3 propanol 1 surmonté d'un long tube droit servant de réfrigérant placé dans de la glace pilée, on verse par petites portions le chlorure de thionyle. Le chlorurant est en léger excès par rapport à l'alcool. La réaction n'est pas très vive. Quand tout le chlorure de thionyle a été ajouté, le ballon est abandonné pendant deux heures à la température ambiante. Sans isoler le chlorure et après avoir chassé l'excès de $SOCl^2$, on ajoute de la pyridine. On chauffe le mélange une demi-journée à 100° . Le produit est dissous dans l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau puis à l'acide chlorhydrique dilué au tiers pour éliminer la pyridine.

La solution éthérée est séchée puis filtrée. L'éther est évaporé, il reste un résidu que l'on rectifie par distillation sous pression réduite.

Le produit distille à 228° - 230° sous 12 mm. C'est une huile très visqueuse qu'il nous a été impossible de faire cristalliser.

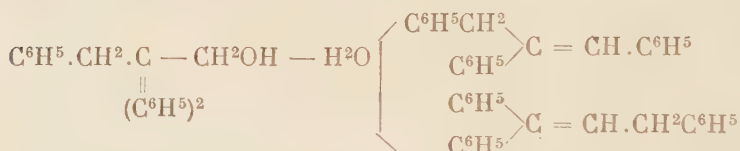
L'analyse lui assigne la formule brute $C^{21}H^{18}$.

Analyse :

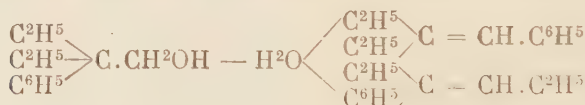
Substance 0,1611	Calculé pour $C^{21}H^{18}$	Trouvé
$CO^2 = 0,5489$	C % = 93,33	92,92
$H^2O = 0,0885$	H % = 6,66	6,10

Ces tentatives pour obtenir le carbure fondant à 87° - 89° ayant échoué (1), nous n'avons pu par conséquent identifier la petite quantité de carbure obtenue par déshydratation du triphényl 2.2.3 propanol 1 avec le carbure cristallisé que nous espérons obtenir par voie synthétique. Nous nous sommes adressés à l'analyse pour lever le doute : elle donne en effet des chiffres satisfaisants.

Il ressort donc de cette étude que le triphényl 2 2. 3 propanol. 1 en perdant une molécule d'eau donne surtout du triphényl 1. 2. 3 propène 1 à côté d'une très petite quantité d'un carbure $C^{21}H^{18}$ fondant à 89° que nous n'avons pu identifier.



Etude du carbure provenant de l'action de HBr aqueux sur l'éthyl 2. phényl. 2. butanol. 1 ou diéthylphényléthanol.



Oxydation. — Le carbure est oxydé par l'anhydride chromique en milieu acétique. L'oxydation doit donner de l'acide benzoïque et de la diéthylcétone si l'alcool se déshydrate en don-

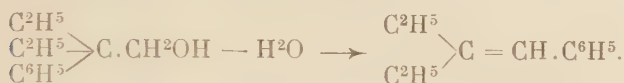
1. Tout récemment M. Berkman et H. Weiss (1) ont montré que le carbure fondant à 87° - 89° n'est pas le triphényl 1. 1. 3 propène 1 mais le 1.2 diphenylhydrindène.

1. Berichte, t. 63 (mai 1930).

nant le phényl. 1. éthyl. 2. butène. 1, ou bien de l'acide propionique et de la propiophénone si le produit de la déshydratation contient le phényl. 3 hexène. 3.

Nous avons oxydé 10 gr. de carbure et nous avons obtenu de la diéthylcétone bouillant à 104° caractérisée par sa semicarbazone fondant à 137° et de l'acide benzoïque P. F. 121°.

Le carbure obtenu est donc le phényl 1, éthyl 2, butène 1, formé par migration du groupe phényle.



Mme Ramart et M. Blondeau (1) ont montré que la même transposition se produit lorsque l'on déshydrate cet alcool par la chaleur en présence d'agglomérés de terre d'infusoires.

Essai de déshydratation du produit résultant de la réduction de la phényl p. tolyl 2. 2. propanamide.

Nous avons vu que la phényl p. tolyl. 2. 2. propanamide ne donne pas, par réduction au moyen du sodium et de l'alcool éthylique, l'alcool correspondant, mais un mélange de p. tolyl-phényl 2. 2. propanol et d'un carbure saturé (2).

Ce mélange redistille sous pression réduite en présence de P₂O₅ donne après deux rectifications un liquide bouillant à 175°-180° sous 12 mm. C'est une huile très visqueuse à laquelle l'analyse assigne comme formule brute C¹⁶H¹⁶.

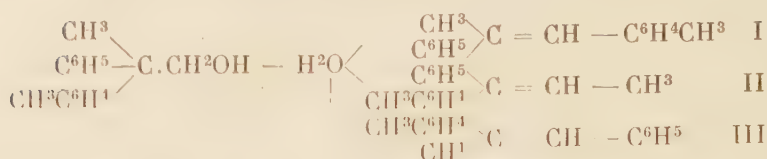
Analyse :

Substance 0,1897	Calculé pour C ¹⁶ H ¹⁶	Trouvé
CO ² = 0,6445	C % = 92,3	92,6
H ² O = 0,1380	H % = 7,6	8,1

1. Mme Ramart et M. Blondeau, *Comptes rendus*, t. 174, p. 1211 (1922).

2. Voir p. 36.

Cette huile peut être constituée par un des 3 carbures :



ou par un mélange des trois carbures suivant que l'un ou l'autre des radicaux liés au carbure tertiaire subit la transposition.

Nous avons cherché à obtenir un dérivé cristallisé, mais sans obtenir de résultat ; nous avons pu songer à établir la constitution de cette huile, par oxydation, étant donné la faible quantité dont nous disposions.

*Essai de déshydratation du produit
résultant de la réduction du p. tolyl 2 diphenyl 2.3
propanoate de benzyle.*

Le p. tolyl. 2. diphenyl 2.3 propanoate de benzyle fournit en réduisant par le sodium et l'alcool un mélange de p. tolyl 2 diphenyl 2.3. propanol 1 et de carbure provenant d'une coupure de la molécule au voisinage du carbone tertiaire. Ce mélange est distillé en présence de P^2O^5 sous pression réduite. On obtient une huile visqueuse soluble dans les dissolvants organiques, jaune, bouillant à $232^\circ\text{--}240^\circ$ sous 14 mm.

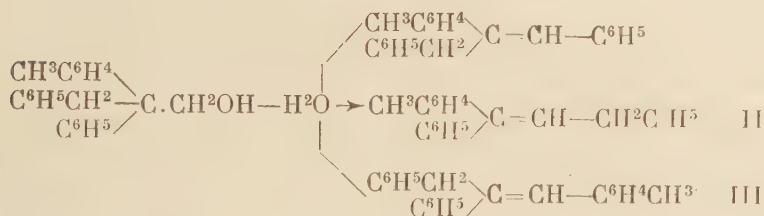
Les analyses correspondent à un carbure de formule brute $\text{C}^{22}\text{H}^{20}$.

Analyses :

	I	II	III
Substances	0,1890	0,1817	0,1174
CO^2	0,6350	0,6125	0,4980
H^2O	0,1280	0,1202	0,0492
Calculé pour $\text{C}^{22}\text{H}^{20}$, $\text{C}^{21}\text{H}^{20}$			Trouvé
		I	II
C % = 92,95	93,0	C % = 91,63	91,98
H % = 7,04	6,9	H % = 7,5	7,3
			III
			92,14
			7,0

Dans ce cas, comme dans la déshydratation précédente nous n'avons pu obtenir de combinaison cristallisée de cette substance, et d'autre part, nous n'avons pas pu essayer de l'identifier par oxydation.

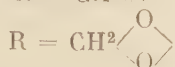
Le carbure obtenu peut être constitué par un mélange de 3 carbures isomères.



CONCLUSION

Nous avons étudié les transformations intramoléculaires qui se produisent lorsqu'on déshydrate les alcools primaires suivants :

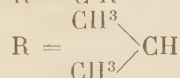
le phénylpropanol $C^6H^5CH^2CH^2CH^2.OH$ et les phénylpropanols $RC^6H^5CH^4CH^2CH^2.OH$ $R = CH^3O.$



le phénylbutanol $C^6H^5CH^2CH^2CH^2CH^2OH$

les α alcoylzphényléthanols $\begin{array}{c} R \\ \diagup \\ C^6H^5 \end{array} CHCH^2OH$

$R = CH^3$ $R = C^6H^5CH^2.$
 $R = C^2H^5$



les diaryléthanols



$Ar = C^6H^5$
 $Ar = CH^3C^6H^4$

les diarylcoyléthanols



$R = CH^3$
 $R = C^6H^5CH^2$

Nous avons montré que les alcoylphényléthanols soumis à l'action de l'acide bromhydrique aqueux ($d = 1,47$) donnent les éthers bromhydriques correspondants qui sont très stables vis-à-vis de l'eau et des rayons ultraviolets, et que l'amidure de sodium enlève à ces éthers une molécule de HBr en donnant presque exclusivement le carbure de transposition.

Dans la première partie, nous décrivons la préparation des éthers et des amides qui nous ont servi de matières premières :

Les éthers alcoylphénylpropanoïques ont été obtenus en hydrogénant par voie catalytique les éthers alcoylphénylpropénoïques, préparés eux-mêmes en condensant l'acétate d'éthyle avec les aldéhydes correspondants en présence de sodium granulé.

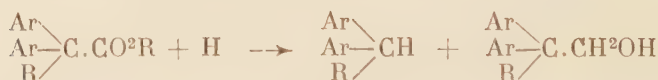
Les amides alcoylphénylacétiques ont été obtenues en hydrolysant les nitriles correspondants préparés eux-mêmes par alcoylation du cyanure de benzyle au moyen des halogénures d'alcoyles et d'amidure de sodium. Toutes ces préparations se font avec de bons rendements.

Les éthers diarylacétiques ont été préparés à partir des acides glycidiques correspondants.

Les éthers diarylcoylacétiques s'obtiennent en traitant les éthers diarylacétiques, sodés à basse température par l'amidure de sodium, par les halogénures d'alcoyles. Si l'alcoylation du diphénylacétate de benzyle se fait avec des rendements assez satisfaisants, il n'en est pas de même pour le p-tolylphénylacétate de benzyle et de l'anisylphénylacétate de benzyle. La présence de groupes substituants dans le noyau rend l'alcoylation pénible.

Dans la deuxième partie, nous exposons la transformation en alcools, des éthers et des amides précédemment obtenus. La réduction par le sodium et l'alcool absolu, des éthers ou des amides propanoïques, butanoïques, ou des éthers et des amides disubstitués se fait facilement. Les alcools correspondants se forment avec de bons rendements. Pour certains d'entre eux nous avons préparé leurs éthers bromhydriques.

La réduction des éthers alcoyl diarylacétiques par le sodium et un mélange d'alcool absolu et de toluène sec est accompagnée d'une réaction secondaire. Il se forme à côté de l'alcool cherché un carbure saturé dérivant de l'éther par perte d'un groupement carboxéthyle.



La proportion suivant laquelle se forme ce carbure est d'autant plus importante que le poids des différents radicaux est plus élevé. La présence d'un groupe substituant dans le noyau semble encore faciliter la rupture. C'est ainsi que le p. tolylphénylpropionate de benzyle donne par réduction surtout du p. tolylphénylméthane à côté du p. tolylphényl 2.2 propanol 1.

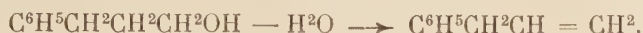
Dans la dernière partie, nous montrons que :

1° Le phénylpropanol déshydraté par la chaleur en présence

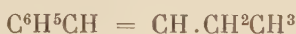
d'agglomérés de terre d'infusoires (porosite) à 500°500° donne presque exclusivement le carbure propénylique à côté d'une très faible proportion de carbure allylique.



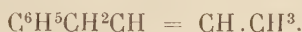
et que le phénylpropanol traité par SOCl^2 en présence de pyridine et vers-10° donne presque totalement le dérivé allylique.



2° Le phénylbutanol déshydraté à 500°550 sur la porosite. donne un mélange de deux carbures le phényl. 1. butène. 1.



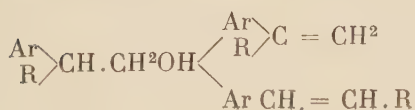
et le phényl. 1, butène 2.



mais riche en phényl. 1. butène 1.

Ces résultats ont été établis d'une part par l'action du brome sur les carbures éthyléniques et d'autre part en comparant les courbes d'absorption dans l'ultraviolet de ces mêmes carbures préparés par voie synthétique et soigneusement purifiés, avec les courbes d'absorption dans l'ultraviolet des carbures provenant de la déshydratation des alcools. Nous montrons également que quelques carbures allyliques se transforment en carbures propényliques par la chaleur en présence de porosite.

3° Nous avons établi que les alcoylaryléthanol déshydratés par la chaleur en présence de porosite donnent un mélange de deux carbures éthyléniques. L'un, le carbure éthylénique dissymétrique qui devrait se faire normalement ; l'autre le carbure symétrique qui résulte d'une transformation intramoléculaire et cependant cette transposition n'a pas une nécessité structurale. Ce mélange est presque totalement formé par le carbure symétrique.



Ar représente un radical aromatique,
R un radical gras.

Les éthers bromhydriques de ces mêmes alcools traités par l'amidure de sodium dans le xylène conduisent au même résultat. Il se fait presque exclusivement le carbure symétrique provenant d'une transposition intramoléculaire.

4° Les diaryléthanol donnent le carbure symétrique.



Dans tous les cas étudiés il s'est donc surtout fait du carbure de transposition et la proportion de ce carbure ainsi formé est en rapport direct avec le poids moléculaire des radicaux.

Il est déjà difficile de mettre en évidence dans le cas du phényl. 2. méthyl. 3. butanol. 1 la présence du carbure normal, cela est impossible avec le diphényléthanol ;

5° Nous avons enfin montré que la transposition qui accompagne la déshydratation des alcoyldiphényléthanol se fait surtout avec migration du radical phényle ; en outre le carbure éthylénique provenant de l'action de l'acide bromhydrique aqueux sur le diéthylphényléthanol est un carbure de transposition résultant d'une migration phénylique.

Au cours de ce travail nous avons préparé les corps suivants qui avaient déjà été obtenus d'une autre façon :

Phényl. 2. propanol 1.

Phényl. 2. amino. 1 propane.

Diphényl 2,3 propanol 1.

Diphényl 1,2 éthylène 1 ou stilbène.

p-Tolylphényl 1,2 éthylène 1.

Diphényl 2,3 propène 2.

Triphényl 1,1,3 propène 1.

Triphényl 1,2,3 propène 1.

Triphényl 1,1,3 propanol 1.

Indanone.

Au cours de ces recherches nous avons obtenu les composés suivants qui n'avaient pas encore été signalés.

Phényl. 2. butyramide.

Phényl. 2 méthyl. 4 pentanamide.

Phényl. 2. méthyl. 4 pentanoïque.

Phényl. 2. pentène 4 amide 1.

Anisylpropanoate d'éthyle.

Piperonylpropanoate d'éthyle.
p-Tolylphénylacétate de benzyle.
p-Anisylphénylacétate de benzyle.
p-Tolyl 1 phényl 1 propanoïque.
p-Tolyl 1 phényl 1 propianamide.
p-Tolyl 2 phényl 2 propanoate de benzyle.
p-Tolyl phényl 2,2 pentène oate de benzyle.
p-Tolyl phényl 2,2 pentène oïque.
Diphényl 2,3 ptolyl 2 propanoate de benzyle.
Diphényl 2,3 ptolyl 2 propanoïque 1.
Dérivé benzoylé du phényl. 2. propanol 1.
Le chlorhydrate du phényl. 2 amino. 1. propane.
Anisylpropanol.
La phényluréthane.
Piperonylpropanol.
La phényluréthane.
Phényl 2 butanol 1.
Le dérivé benzoylé de cet alcool.
La phényluréthane.
Phényl. 2. amino. 1 butane.
Chlorhydrate.
Chloroplatinate de cette amine.
Phényl. 2. méthyl. 3. butanol.
Le dérivé benzoylé.
La phényluréthane.
Phényl. 2. méthyl. 3. amino. 1. butane.
Chlorhydrate.
Chloroplatinate.
Phényl. 2. méthyl. 4. pentanol.
Phényluréthane.
Phényl. 2. pentène. 4. ol. 1.
Phényluréthane.
Phényluréthane du diphényl 2,3 propanol. 1.
Diphényl 2,2 éthanol. 1.
Dérivé benzoylé.
p-Tolyl 2. phényl. 2. éthanol. 1.
Phénylurérthane.
Diphényl 2,2 propanol 1.

Phényluréthane.

Dérivé benzoylé.

Triphényl 2,2,3 propanol 1.

Phényluréthane.

Dérivé benzoylé.

Phényl. 2. bromo. 1. propane.

Phényl. 2. bromo. 1. butane.

Phényl. 2. bromo. 1. butane.

Ethyl. 2. phényl. 2. bromo. 1. butane.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Moments électriques, Structure moléculaire

Vu et approuvé :

Paris, le 2 mai 1930

Le Doyen de la Faculté des Sciences

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

